



**MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO TERNÁRIAS COM
METACAULIM E NANOSSÍLICA**

MATHEUS IAN CASTRO SOUSA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO TERNÁRIAS COM
METACAULIM E NANOSSÍLICA**

MATHEUS IAN CASTRO SOUSA

ORIENTADOR: DR. JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

**PUBLICAÇÃO: DM – 15A/19
BRASÍLIA/DF – AGOSTO/2019**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO TERNÁRIAS COM
METACAULIM E NANOSSÍLICA**

MATHEUS IAN CASTRO SOUSA

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.**

APROVADA POR:

**Prof. João Henrique da Silva Rêgo, Dr. (UnB)
(Orientador)**

**Prof^ª. Valdirene Maria Silva Capuzzo, Dr^ª. (UnB)
(Examinadora Interna)**

**Prof. Daniel da Silva Andrade, Dr. (UEG)
(Examinador Externo)**

Brasília/DF, 16 DE AGOSTO DE 2019.

FICHA CATALOGRÁFICA

SOUSA, MATHEUS IAN CASTRO

Microestrutura de pastas de cimento ternárias com metacaulim e nanossílica [Distrito Federal] 2019.

xxi,105p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Estruturas e Construção Civil, 2019).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Metacaulim
3. Microestrutura
5. C-A-S-H

2. Nanossílica
4. C-S-H

I. ENC/FT/UnB

II. Título (Mestre)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SOUSA, M. I. C. (2019). Microestrutura de pastas de cimento ternárias com metacaulim e nanossílica, Publicação DM – 15A/19, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 105p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Matheus Ian Castro Sousa

TÍTULO: Microestrutura de pastas de cimento ternárias com metacaulim e nanossílica.

GRAU: Mestre ANO: 2019

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Matheus Ian Castro Sousa
SQN 111 Bloco C, Apartamento 504 – Asa Norte
CEP: 70.754-030 Brasília – DF – Brasil
E-mail: matheusiancs@gmail.com

Dedico este trabalho à minha família, por todo
o apoio e confiança.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço aos meus pais Manoel Pereira de Sousa e Hercília Maria Alves Barbosa, que me ensinaram bons valores e sempre deram suporte à minha educação. Sem eles, essa conquista não seria possível. À minha irmã, Manuella Castro Sousa, pela grande amizade e apoio às minhas escolhas.

Ao meu orientador, João Henrique da Silva Rêgo, que me auxiliou desde o início da graduação até esta etapa de mestrado. Ele sempre esteve à disposição para ajuda durante a pesquisa e discutir sobre este trabalho, dando um norte indispensável para sua conclusão. Aos professores do PECC, por transmitirem seus conhecimentos, que levarei comigo para a vida profissional.

Aos amigos que conheci no mestrado e com quem compartilhei experiências de laboratório, em especial Yuri Sotero, Divino Pinheiro, Christian Moreira e Guilherme Gurgel, que me ajudaram na aquisição de materiais e realização de alguns ensaios.

Ao Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília (LEM/UnB) pela disponibilidade de uso dos equipamentos para diversos ensaios. Ao chefe do LEM, Elton Bauer, por compartilhar sua experiência laboratorial e aos técnicos do laboratório, Patrícia, Severo e Élcio, por sua disponibilidade e apoio durante a realização da pesquisa.

Ao Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (IG/UnB) pela realização dos ensaios de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microsonda eletrônica.

Ao Laboratório de Geotecnia pela utilização do Penta-Picnômetro.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB) pela realização do ensaio de espectroscopia por ressonância magnética nuclear.

Ao Laboratório de Análise Instrumental da Universidade de Brasília pela realização do ensaio de termogravimetria. À professora Sandra Luz, por me ensinar a operar o equipamento de termogravimetria e compartilhar suas experiências e sugestões para melhorar o processo.

À Universidade Estadual de Goiás e ao Professor Daniel Andrade pela realização do ensaio de espectroscopia no infravermelho.

À Cimentos Planalto (CIPLAN) e a Yllo Castro, pela realização do ensaio de calorimetria pelo método da Garrafa de Langavant.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelos apoios financeiros para a realização de pesquisas no Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília (PECC/UnB).

RESUMO

MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO TERNÁRIAS COM METACAULIM E NANOSSÍLICA

Autor: Matheus Ian Castro Sousa

Orientador: Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo

Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, agosto de 2019.

O uso de materiais cimentícios suplementares (SCM) em formulações cimentícias é crescente na construção civil, visando sua melhoria em desempenho, sustentabilidade e custo. Dentre os SCM's, metacaulim (MK) e nanossílica (NS) têm sido focos de diversos estudos, com resultados promissores, em especial promovendo o aumento de resistência e o refinamento da microestrutura. No entanto, o uso combinado dos dois, formando uma mistura ternária com o cimento Portland, foi alvo de poucos estudos. Portanto, o objetivo dessa pesquisa foi o estudo do efeito combinado desses SCM's em pastas de cimento. Para tanto, foram produzidas seis pastas, uma de referência, duas com substituição por NS e três com substituição de 15% de clínquer por teores complementares de NS e MK (0+15%, 1+14% e 2,5+12,5%), mantendo o mesmo teor de clínquer. As pastas foram avaliadas por resistência à compressão e diversas técnicas de análise microestrutural. Constatou-se que as misturas ternárias tiveram maior resistência à compressão aos 28 dias e nessa idade, o teor de CH medido por análise termogravimétrica nas pastas ternárias foram os menores, mostrando o consumo de CH pela reação pozolânica. Por meio de calorimetria semi adiabática pelo método da garrafa de Langavant, foi observada uma aceleração da hidratação em pastas ternárias. Por meio de medidas de espectroscopia dispersiva de comprimento de onda (WDS) nas pastas, constatou-se que ao utilizar SCM's, houve uma diminuição da relação Ca/Si e um aumento da relação Al/Si no C-(A)-S-H. Verificou-se que as misturas ternárias apresentaram formação de maiores teores de C-A-S-H, estimados por espectroscopia no infravermelho semiquantitativa, tiveram maior inclusão de alumínio nas cadeias do C-A-S-H e essas cadeias foram mais longas, medidos com dados de RMN ²⁹Si. Ao analisar os resultados, foi observado um efeito sinérgico em MK e NS, com indícios de que a relevância desse efeito depende da relação NS/MK na composição das pastas.

Palavras chave: Metacaulim, Nanossílica, Microestrutura, C-S-H, C-A-S-H.

ABSTRACT

MICROSTRUCTURE OF TERNARY CEMENT PASTES WITH METAKAOLIN AND NANOSILICA

Author: Matheus Ian Castro Sousa

Advisor: João Henrique da Silva Rêgo, DSC.

Postgraduate Program in Structures and Civil Construction

Brasilia, august of 2019

The use of supplementary cementitious materials (SCM) in cement based composites is increasing in construction, aiming to improve those materials regarding performance, sustainability and cost. Among those SCM's, Metakaolin (MK) and Nanosilica (NS) have been the focus of many studies, with promising results, specially increase in mechanical strength and microstructure refinement. However, the combined use of those two in a ternary mixture with Portland cement was studied by few authors. Therefore, the objective of this research was to study the combined effect of these SCM's in cement pastes. Six pastes were produced, one of reference, two with cement replacement by NS and three with 15% replacement of clinker for complementary contents of NS and MK (0+15%, 1+14% e 2.5+12.5%), maintaining the same clinker content. The pastes were evaluated by compressive strength and microstructure analysis tests. Results showed that the ternary mixtures had the highest strength values at 28 days and at that age, CH contents measured by thermogravimetric analysis were lowest for the ternary mixtures, showing CH consumption by the pozzolanic reaction. From semi-adiabatic Langavant tests, an acceleration of the hydration reaction was observed in the ternary pastes. Measurements made with wavelength dispersive spectroscopy (WDS) in the pastes showed a decrease in Ca/Si ratio and an increase in Al/Si ratio of the C-(A)-S-H formed in blended pastes. It was observed that in ternary mixtures, C-A-S-H was formed in higher content (estimated by semi-quantitative Fourier transformed infrared spectroscopy - FTIR), had higher Al inclusion in C-A-S-H chains and those chains were longer (obtained with data from NMR ^{29}Si). Analyzing the results, a synergistic effect between NS and MK was observed, with indications that the relevance of this effect depends on the MK/NS ratio of the pastes.

Keywords: Metakaolin, Nanosilica, Microstructure, C-S-H, C-A-S-H.

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | Importância do tema | 1 |
| 1.2 | Motivação da pesquisa..... | 2 |
| 1.3 | Objetivos..... | 4 |
| 1.3.1 | Objetivo geral..... | 4 |
| 1.3.2 | Objetivos específicos:..... | 4 |
| 1.4 | Estrutura da dissertação | 4 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 6 |
| 2.1 | Misturas contendo cimento Portland | 6 |
| 2.1.1 | Metacaulim | 7 |
| 2.1.1.1 | <i>Definição</i> | 7 |
| 2.1.1.2 | <i>Efeito do Metacaulim em formulações cimentícias</i> | 8 |
| 2.1.1.3 | <i>Pesquisas recentes sobre Metacaulim em formulações cimentícias</i> | 12 |
| 2.1.2 | Nanossílica..... | 13 |
| 2.1.2.1 | <i>Definição</i> | 13 |
| 2.1.2.2 | <i>Efeito da nanossílica em formulações cimentícias</i> | 14 |
| 2.1.2.3 | <i>Pesquisas recentes sobre Nanossílica em formulações cimentícias</i> | 18 |
| 2.1.3 | Misturas ternárias de cimento, Nanossílica e Metacaulim | 20 |
| 2.2 | Influência de SCM's na formação do C-S-H e C-A-S-H..... | 24 |
| 2.3 | Técnicas de análise microestrutural | 29 |
| 2.3.1 | Termogravimetria (TG/DTG)..... | 29 |
| 2.3.2 | Espectroscopia no Infravermelho..... | 30 |
| 2.3.3 | Microssonda Eletrônica (EDS e WDS) | 31 |
| 2.3.4 | Ressonância Magnética Nuclear (RMN ²⁹ Si) | 32 |
| 2.3.5 | Determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant | 35 |
| 3 | PROGRAMA EXPERIMENTAL | 37 |
| 3.1 | Materiais | 38 |
| 3.2 | Metodologia experimental | 38 |
| 3.2.1 | Fase 1: Caracterização dos materiais..... | 38 |
| 3.2.1.1 | <i>Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X</i> | 38 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.2.1.2 | <i>Difração de Raios-X</i> | 39 |
| 3.2.1.3 | <i>Granulometria por Raio Laser</i> | 39 |
| 3.2.1.4 | <i>Superfície Específica BET</i> | 39 |
| 3.2.1.5 | <i>Massa Específica</i> | 40 |
| 3.2.1.6 | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> | 40 |
| 3.2.1.7 | <i>Tempo de pega</i> | 40 |
| 3.2.1.8 | <i>Determinação do teor de sólidos</i> | 40 |
| 3.2.2 | Fase 2: Preparação das pastas de cimento | 40 |
| 3.2.3 | Fase 3: Avaliação das pastas de cimento..... | 42 |
| 3.2.3.1 | <i>Resistência à compressão</i> | 43 |
| 3.2.3.2 | <i>Análise Térmica (TG/DTG)</i> | 44 |
| 3.2.3.3 | <i>Espectroscopia no Infravermelho</i> | 44 |
| 3.2.3.4 | <i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN ²⁹Si)</i> | 45 |
| 3.2.3.5 | <i>Microssonda Eletrônica (EDS e WDS)</i> | 45 |
| 3.2.3.6 | <i>Determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant</i> 47 | |
| 3.3 | Classificação das variáveis da pesquisa..... | 47 |
| 4 | RESULTADOS E ANÁLISES | 49 |
| 4.1 | Caracterização dos materiais..... | 49 |
| 4.1.1 | Cimento Portland | 49 |
| 4.1.2 | Metacaulim | 51 |
| 4.1.3 | Nanossílica Coloidal..... | 54 |
| 4.1.4 | Aditivo superplastificante..... | 55 |
| 4.2 | Teor de superplastificante das pastas | 55 |
| 4.3 | Avaliação das pastas de cimento..... | 56 |
| 4.3.1 | Resistência à compressão das pastas | 56 |
| 4.3.1.1 | <i>Análise estatística</i> | 59 |
| 4.3.2 | Determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant | 61 |
| 4.3.3 | Análise Termogravimétrica (TG/DTG)..... | 64 |
| 4.3.4 | Espectroscopia no Infravermelho..... | 71 |
| 4.3.5 | Microssonda Eletrônica (EDS e WDS) | 74 |
| 4.3.5.1 | <i>Imagens de MEV</i> | 74 |
| 4.3.5.2 | <i>WDS – Análises pontuais quantitativas</i> | 77 |
| 4.3.6 | Ressonância Magnética Nuclear (RMN ²⁹ Si) | 80 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.4 | Análise final dos resultados | 85 |
| 5 | CONCLUSÕES | 88 |
| 5.1 | Sugestões para trabalhos futuros..... | 89 |
| | REFERÊNCIAS | 90 |
| | APÊNDICE A – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS | 99 |
| | APÊNDICE B – HISTOGRAMAS DE FREQUÊNCIA DAS RELAÇÕES CA/SI E AL/SI..... | 100 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1-1: Publicações nos últimos 10 anos acerca dos temas, pela base Web of Science | 3 |
| Figura 2-1: Curvas calorimétricas incluindo uma de referência (OPC) e uma com 30% de substituição por metacaulim (MK30), (ANTONI et al. 2012)..... | 9 |
| Figura 2-2: Teor de CH ao longo de 360 dias para diferentes teores de substituição por Metacaulim (FRÍAS e CABRERA, 2000). | 10 |
| Figura 2-3: Resistência à compressão relativa - Metacaulim (MK) em azul (MERMERDAS et al., 2012). | 11 |
| Figura 2-4: Resultados de porosimetria para diversos teores de substituição por metacaulim - porcentagem de poros menores que 0,01µm (a) e diâmetro médio de poros (b) (FRÍAS e CABRERA, 2000). | 12 |
| Figura 2-5: Teor de CH normalizado em função da referência - NS com diferentes áreas superficiais (MADANI et al., 2012). | 15 |
| Figura 2-6: Calorimetria semi adiabática para pastas com diferentes teores de nanossílica (HOU et al., 2013). | 16 |
| Figura 2-7: Espectros de RMN ²⁹ Si (a) e tamanho médio de cadeia (b) em pastas com adição de nanossílica (GAITERO et al., 2008). | 17 |
| Figura 2-8: Efeito de aditivo superplastificante no mini abatimento slump de pastas com nanossílica (BERRA et al., 2012). | 18 |
| Figura 2-9: Difractogramas em diversas idades da pasta 15MK 3NS, onde 1 é Etringita, 2 é Portlandita, 3 é calcita, 4 são alita e belita e 6 é quartzo (ANDRADE et al., 2018). | 20 |
| Figura 2-10: Espectro FTIR das pastas; banda de absorção (a) entre 3250 e 3750 cm ⁻¹ e (b) entre 1350 e 750 cm ⁻¹ . (ANDRADE et al., 2018). | 21 |
| Figura 2-11: Tamanho médio de cadeia (A) e relação entre MCL e relação Ca/Si obtida por análise de RMN (JAMSHEER et al. 2018). | 23 |
| Figura 2-12: Representação esquemática da estrutura do tipo Tobermorita. B significa tetraedro de ligação, P significa tetraedro pareado. Q1 e Q2 se referem ao arranjo de um tetraedro em relação aos vizinhos. Átomos de cálcio entre as cadeias (LOTHENBACH e NONAT, 2015). | 25 |
| Figura 2-13: Relação entre tamanho médio de cadeia e relação Ca/Si (a) e concentração de Si na solução porosa (b) (LOTHENBACH e NONAT, 2015). | 25 |
| Figura 2-14: Estrutura esquemática do C-A-S-H. Tetraedro claro é de SiO ₄ ⁻ e tetraedro escuro é AlO ₄ (L'HOPITAL et al. 2015). | 26 |
| Figura 2-15: Análise de TGA para o C-A-S-H depois de tempo de equilíbrio de 182 dias, C=C-S-H, S = Stratlingite, K = Katoite (L'HOPITAL et al. 2015). | 27 |
| Figura 2-16: DRX do C-A-S-H depois de tempo de equilíbrio de 182 dias (L'HOPITAL et al. 2015). | 27 |
| Figura 2-17: Incorporação de alumínio pelo C-S-H em função da concentração de alumínio (L'HOPITAL et al. 2015). | 28 |
| Figura 2-18: Espectros de FTIR pra géis com relação Ca/Si -1,0 e diferentes relações Al/Si (KAPELUZNA et al. 2017). | 29 |
| Figura 2-19: Histograma esquemático de escala de cinza para compostos de pasta de cimento hidratada em imagens de MEV – elétrons retroespalhados (SHARMA et al., 2019). | 31 |
| Figura 2-20: Composição do C-A-S-H em pastas de cimento com metacaulim (ROSSEN, 2014)..... | 32 |
| Figura 2-21: Espectros de RMN ²⁹ Si para uma pasta de cimento branco com 5% de MK a 1 dia de hidratação. | 34 |
| Figura 2-22: Aquecimento das amostras (RÊGO et al., 2018). | 35 |
| Figura 2-23: Fluxo de calor de amostras de cimento (EDDHAHAK et al., 2014). | 36 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3-1: Organograma do programa experimental..... | 37 |
| Figura 3-2: Ensaio de Mini Abatimento..... | 42 |
| Figura 3-3: Amostra preparada para o ensaio de Microsonda Eletrônica..... | 46 |
| Figura 4-1: Distribuição granulométrica do cimento Portland CPI..... | 50 |
| Figura 4-2: Difratograma do Cimento CPI..... | 50 |
| Figura 4-3: Imagem de MEV do cimento CPI..... | 51 |
| Figura 4-4: Distribuição granulométrica do Metacaulim..... | 53 |
| Figura 4-5: Difratograma do Metacaulim..... | 53 |
| Figura 4-6: Imagem de MEV do Metacaulim..... | 54 |
| Figura 4-7: Difratograma da Nanossílica Coloidal..... | 55 |
| Figura 4-8: Teor de aditivo superplastificante das pastas..... | 56 |
| Figura 4-9: Ganho de resistência das pastas ao longo do tempo..... | 57 |
| Figura 4-10: Índice de desempenho das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias..... | 57 |
| Figura 4-11: Calor de hidratação das pastas normalizado pelo teor de CPI..... | 62 |
| Figura 4-12: Fluxo de calor das pastas nas primeiras 49h, normalizado pelo teor de CPI..... | 62 |
| Figura 4-13: Aquecimento das argamassas em função do tempo de hidratação..... | 64 |
| Figura 4-14: Determinação da faixa de temperatura da desidroxilação do CH na pasta REF aos 28 dias..... | 65 |
| Figura 4-15: Curvas de (a) TG e (b) DTG das pastas com - 1 dia..... | 65 |
| Figura 4-16: Curvas de (a) TG e (b) DTG das pastas com - 3 dias..... | 67 |
| Figura 4-17: Curvas de (a) TG e (b) DTG das pastas com - 7 dias..... | 68 |
| Figura 4-18: Curvas de (a) TG e (b) DTG das pastas com - 28 dias..... | 70 |
| Figura 4-19: Teor de CH das pastas em função do tempo de hidratação..... | 71 |
| Figura 4-20: Espectros no infravermelho das pastas aos 28 dias de hidratação..... | 72 |
| Figura 4-21: Espectros no infravermelho das pastas aos 28 dias - Região do CH..... | 72 |
| Figura 4-22: Relação entre Teor de CH medido por TG e Transmitância do pico de CH..... | 73 |
| Figura 4-23: Espectros no infravermelho das pastas aos 28 dias - Região do C-S-H..... | 73 |
| Figura 4-24: Relação entre Teor de CH medido por TG e Transmitância do pico de C-S-H..... | 74 |
| Figura 4-25: Imagens de MEV da pasta REF aos 28 dias, com ampliação em (a) 100x e (b) 500x. Compostos: 1 – CPI anidro, 2 – C-S-H, 3 – CH..... | 75 |
| Figura 4-26: Imagens de MEV da pasta 1NS aos 28 dias, com ampliação em (a) 100x e (b) 500x. Compostos: 1 – C-S-H, 2 – CH, 3 – CPI anidro..... | 75 |
| Figura 4-27: Imagens de MEV da pasta 2,5NS aos 28 dias, com ampliação em (a) 100x e (b) 500x. Compostos: 1 – C-S-H, 2 – CPI anidro, 3 – C-S-H..... | 75 |
| Figura 4-28: Imagens de MEV da pasta 15MK aos 28 dias, com ampliação em (a) 100x e (b) 500x. Compostos: 1 – CPI anidro, 2 – MK Anidro, 3 – Impureza de Ti e Fe, 4 – C-A-S-H, 5 – C-A-S-H..... | 76 |
| Figura 4-29: Imagens de MEV da pasta 14MK1NS aos 28 dias, com ampliação em (a) 100x e (b) 500x. Compostos: 1 – MK Anidro, 2 – CPI anidro, 3 – C-A-S-H..... | 76 |
| Figura 4-30: Imagens de MEV da pasta 12,5MK2,5NS aos 28 dias, com ampliação em (a) 100x e (b) 500x. Compostos: 1 – MK anidro, 2 – C-A-S-H, 3 – CPI Anidro..... | 76 |
| Figura 4-31: Resultados de RMN ²⁹ Si das pastas (a)REF; (b)1NS; (c)2,5NS; (d)15Mk; (e)14MK1NS; (f)12,5MK2,5NS..... | 81 |
| Figura 4-32: Plot de dados de (a) relação Al/Si calculada e medida e (b) MCL e relação Ca/Si medida por WDS..... | 84 |
| Figura 0-1: Histograma de frequência da relação Ca/Si do C-(A)-S-H na pasta REF aos 28 dias..... | 100 |
| Figura 0-2: Histograma de frequência da relação Ca/Si do C-(A)-S-H na pasta 1NS aos 28 dias..... | 100 |
| Figura 0-3: Histograma de frequência da relação Ca/Si do C-(A)-S-H na pasta 2,5NS aos 28 dias..... | 101 |
| Figura 0-4: Histograma de frequência da relação Ca/Si do C-(A)-S-H na pasta 15Mk aos 28 dias..... | 101 |

| | |
|---|-----|
| Figura 0-5: Histograma de frequência da relação Ca/Si do C-(A)-S-H na pasta 14MK1NS aos 28 dias. | 102 |
| Figura 0-6: Histograma de frequência da relação Ca/Si do C-(A)-S-H na pasta 12,5MK2,5NS aos 28 dias. | 102 |
| Figura 0-7: Histograma de frequência da relação Al/Si do C-(A)-S-H na pasta REF aos 28 dias. | 103 |
| Figura 0-8: Histograma de frequência da relação Al/Si do C-(A)-S-H na pasta 1NS aos 28 dias..... | 103 |
| Figura 0-9: Histograma de frequência da relação Al/Si do C-(A)-S-H na pasta 2,5NS aos 28 dias.... | 104 |
| Figura 0-10: Histograma de frequência da relação Al/Si do C-(A)-S-H na pasta 15MK aos 28 dias.. | 104 |
| Figura 0-11: Histograma de frequência da relação Al/Si do C-(A)-S-H na pasta 14MK1NS aos 28 dias. | 105 |
| Figura 0-12: Histograma de frequência da relação Al/Si do C-(A)-S-H na pasta 12,5MK2,5NS aos 28 dias. | 105 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2-1: Requisitos físicos e químicos para o Metacaulim (ABNT NBR 15894-1, 2010). | 8 |
| Tabela 2-2: Pesquisas recentes sobre Metacaulim em formulações cimentícias | 13 |
| Tabela 2-3: Pesquisas recentes sobre Nanossílica em formulações cimentícias | 19 |
| Tabela 2-4: Teor de CH e índice de CH para as pastas (ANDRADE et al., 2018). | 21 |
| Tabela 2-5: Intervalo de Ca/Si do C-S-H | 32 |
| Tabela 2-6: Descolamento químico dos grupos encontrados em análises de hidratos de cimento. | 34 |
| Tabela 3-1: Quantitativo de material para a moldagem de 8 corpos de prova de pasta. | 41 |
| Tabela 3-2 Fator de conversão de óxidos para elementos | 46 |
| Tabela 3-3: Composição das argamassas utilizadas no ensaio da garrafa de Langavant. | 47 |
| Tabela 3-4: Variáveis dependentes e independentes na análise das pastas. | 48 |
| Tabela 4-1: Resultados de caracterização do Cimento Portland CPI. | 49 |
| Tabela 4-2: Resultados de caracterização do Metacaulim. | 52 |
| Tabela 4-3: Caracterização da Nanossílica coloidal. | 54 |
| Tabela 4-4: Consistência e teor de aditivo superplastificante das pastas. | 56 |
| Tabela 4-5: Resistência à compressão média (f_c) e Índice de desempenho (I.D.) aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação. | 57 |
| Tabela 4-6: Anova para a resistência à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias. | 60 |
| Tabela 4-7: Classificação da resistência à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias. | 61 |
| Tabela 4-8: Parâmetros de análise da calorimetria semi-adiabática (Método de Langavant) | 62 |
| Tabela 4-9: Calor de hidratação das pastas aos 1, 3 e 7 dias (Valores não normalizados). | 64 |
| Tabela 4-10: Resultados quantitativos do ensaio de termogravimetria das pastas - 1 dia. | 65 |
| Tabela 4-11: Resultados quantitativos do ensaio de termogravimetria das pastas - 3 dias. | 67 |
| Tabela 4-12: Resultados quantitativos do ensaio de termogravimetria das pastas - 7 dias. | 69 |
| Tabela 4-13: Resultados quantitativos do ensaio de termogravimetria das pastas - 28 dias. | 69 |
| Tabela 4-14: Limites de relação Ca/Si e Al/Si para C-(A)-S-H. | 77 |
| Tabela 4-15: Estatística descritiva da relação Ca/Si do C-(A)-S-H. | 78 |
| Tabela 4-16: Estatística descritiva da relação Al/Si do C-(A)-S-H | 78 |
| Tabela 4-17: ANOVA para as relações Ca/Si e Al/Si do C-(A)-S-H. | 79 |
| Tabela 4-18: Grupos homogêneos de Relação Ca/Si do C-(A)-S-H pelo teste de Duncan. | 79 |
| Tabela 4-19: Grupos homogêneos de Relação Al/Si do C-(A)-S-H pelo teste de Duncan. | 80 |
| Tabela 4-20: MCL e f do C-(A)-S-H nas pastas de cimento aos 28 dias. | 82 |
| Tabela 4-21: Relações Ca/Si e Al/Si medidas por WDS, MCL e relação Al/Si calculados com resultados de RMN 29Si. | 83 |
| Tabela 0-1: Resultados de resistência à compressão das pastas - 1, 3, 7 e 28 dias. | 99 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/agl – água/aglomerante

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al_2O_3 – Óxido de alumínio

B.E.T – Brauner, Emmet, Teller

C_2S – Silicato dicálcico

C_3A – Aluminato tricálcico

C_3S – Silicato tricálcico

C_4AF – Ferroaluminato tetracálcico

CaO – Óxido de cálcio

C-A-S-H – Aluminosilicato de Cálcio Hidratado

CCA - Cinzas de Casca de Arroz

CH – Hidróxido de Cálcio

CPI – Cimento Portland comum sem adição

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

DR-X – Difração de raios-X

EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

f_c – Resistência à compressão média

Fe_2O_3 – Óxido de ferro

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho pela transformada de Fourier.

I.D. – Índice de desempenho

K_2O – Óxido de potássio

MCL – Tamanho Médio de Cadeia

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MgO – Óxido de magnésio

MK – Metacaulim

MnO – Óxido de manganês

Na_2O – Óxido de sódio

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

NM – Norma Mercosul

NS – Nanossílica

OPC – Ordinary Portland Cement

ppm – parte por milhão

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SCM– Materiais Cimentícios Suplementares

SiO₂ – Óxido de silício

SO₃ – Óxido sulfúrico

SP – Superplastificante

TG – Termogravimetria

TGA – Análise Termogravimétrica

TiO₂ – Óxido de titânio

WDS - Espectroscopia de raios X de dispersão por comprimento de onda

δ – Descolamento químico

1 INTRODUÇÃO

1.1 Importância do tema

O uso de materiais cimentícios suplementares (SCM), conhecidos na literatura científica brasileira como adições minerais, em substituição ao cimento Portland foi uma etapa importantíssima no desenvolvimento de materiais cimentícios, segundo Kawashima et al. (2013). Os SCM's melhoram significativamente as características energéticas e técnicas dos concretos, podendo trazer benefícios econômicos em alguns casos. Sua utilização diminui a emissão total de CO₂ dos concretos, por reduzir o teor de clínquer, visto que a descarbonatação do calcário para produzi-lo é a principal fonte de CO₂ na indústria de cimento. Essa característica se torna cada vez mais importante com a crescente preocupação com a sustentabilidade no ambiente industrial, e em especial no âmbito da produção de cimentos, já que esta indústria é responsável por cerca de até 8% das emissões totais de CO₂ no mundo, sendo 5% resultado do processo de descarbonatação e até 3% relativos aos combustíveis utilizados para aquecer os fornos (ANDREW, 2018).

Dentre os SCM, destacam-se atualmente sílica ativa e metacaulim, muito utilizados para a produção de concretos de alto desempenho. Estes são considerados altamente reativos devido à sua elevada atividade pozolânica. Sua utilização tem como benefício uma melhoria da microestrutura, que traz como consequência maiores resistências mecânicas e durabilidade. Esses benefícios têm origens em efeitos químicos e físicos. O efeito químico ocorre por meio da reação pozolânica, que se desenvolve entre partículas de SiO₂ não cristalinas da adição e Portlandita presente na matriz de cimento, o que resulta na formação de géis secundários de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) com uma menor razão de Ca/Si e maior grau de polimerização de cadeia. Seu efeito físico decorre do preenchimento da granulometria, levando a uma estrutura mais empacotada, com diminuição da porosidade final e melhora da coesão da matriz no estado fresco (JUENGER e SIDDIQUE, 2015).

O desenvolvimento de nanomateriais aplicáveis à construção civil vem trazendo grandes benefícios aos materiais de construção, inclusive no contexto de SCM's utilizados em concretos. Nesse sentido, é possível atingir uma nova geração de concretos, nos quais, a partir do entendimento de sua estrutura em escala micro e nanométrica, se obtém melhoria de propriedades como porosidade e resistência. Essa melhoria pode ampliar o campo de

aplicação desses materiais na construção civil. Uma das aplicações mais comuns de nanotecnologia em concretos é o uso de nanossílica, uma adição altamente reativa.

O uso de nano partículas de sílica (nanossílica) contribui para formar uma matriz mais densa e compacta quando comparada, por exemplo, à sílica ativa, e acelera as reações de hidratação do cimento (SHAH et al., 2015). No entanto, mesmo que alguns comportamentos já tenham sido observados, vários autores afirmam que ainda é necessário melhorar o conhecimento sobre a hidratação do cimento com nanossílica.

O uso de misturas ternárias contendo a nanossílica e alguma outra adição altamente reativa já foi estudado em diversos trabalhos, porém, na maioria dos casos, o material utilizado foi a sílica ativa. O uso do metacaulim como um terceiro composto foi tema de poucos estudos.

Portanto, neste trabalho se pretende complementar as pesquisas realizadas sobre o tema, com foco na caracterização das propriedades químicas e mecânicas das pastas de misturas ternárias com a substituição de cimento Portland por teores complementares de metacaulim e nanossílica coloidal.

1.2 Motivação da pesquisa

Esse trabalho segue a linha de pesquisa “Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção” do Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil (PECC) da Universidade de Brasília (UnB). Pelo programa, alguns trabalhos já estudaram os efeitos de SCM's em formulações cimentícias (RÊGO, 2004; PINHEIRO, 2016 e MARTINS, 2018). Outros envolveram o uso de nanomateriais em formulações cimentícias (SANTOS, 2016; AGOSTINHO, 2017 e ANDRADE, 2017).

Dentre esses trabalhos, a tese elaborada por Andrade (2017), Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas, e os artigos publicados por Andrade et al. (2018): *Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica* (2018), Andrade et al. (2019): *Investigation of C-S-H in ternary cement pastes containing nanosilica and highly-reactive supplementary cementitious materials (SCMs): Microstructure and strength* (2019) e Rêgo et al. (2019): *Effect of Partial Substitution of Highly Reactive Mineral Additions by Nanosilica in Cement Pastes*, apresentam um estudo que incluiu misturas ternárias de metacaulim e nanossílica, com observações interessantes sobre um possível efeito sinérgico entre as duas.

No entanto, mais pesquisas precisam ser feitas acerca do assunto para observar e entender esse efeito.

Para avaliar a importância atual desse tema na literatura internacional, a base de dados Web of Science foi utilizada para verificar o número de publicações acerca do assunto nos últimos anos. O metacaulim foi pesquisado com os termos *Metakaolin* e *Cement*, filtrando pelas áreas de conhecimento: Tecnologia da Construção Civil, Engenharia Civil e Compósitos de Ciências dos Materiais. Já a nanossílica foi pesquisada usando os termos *Nanosilica* e *Cement*, sendo aplicados os mesmos filtros de áreas de conhecimento. Os resultados dos últimos dez anos mostraram um interesse crescente em pesquisas com metacaulim e no caso da nanossílica, um crescimento acelerado entre 2012 e 2015, estabilizando de 2015 aos dias atuais. Os valores são apresentados na figura 1-1. Destaca-se que, para o ano de 2019, foram medidas as publicações feitas até o mês junho.

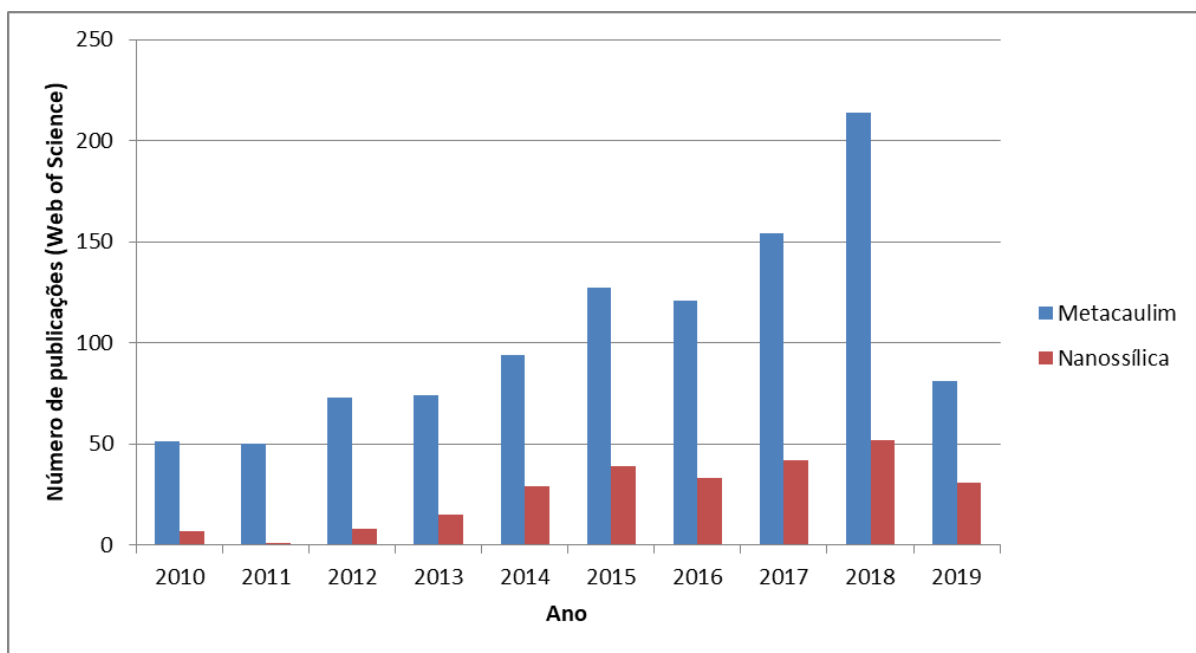


Figura 1-1: Publicações nos últimos 10 anos acerca dos temas, pela base Web of Science

Por meio de uma varredura nas bases de dados “Web of Science” e “Scopus”, constatou-se que apenas os trabalhos por Andrade et al. (2018), Jamsheer et al. (2018), Andrade et al. (2019) e Rêgo et al. (2019) contemplaram esse tipo de mistura ternária com cimento Portland. Sendo assim, o cenário atual mostra um crescimento no interesse pelo estudo do metacaulim em formulações cimentícias, mas ainda pouco desenvolvimento em seu uso combinado com a nanossílica, que é o foco do presente trabalho.

1.3 Objetivos

O objetivo geral e os objetivos específicos que definem o escopo dessa pesquisa são apresentados nessa seção.

1.3.1 Objetivo geral

A pesquisa tem como objetivo principal avaliar pastas ternárias de cimento contendo nanossílica e metacaulim por meio de diversos ensaios microestruturais.

1.3.2 Objetivos específicos:

- Avaliar a trabalhabilidade das pastas no estado fresco por meio da demanda de aditivo superplastificante para manter a mesma consistência;
- Comparar o resultado do uso de diferentes teores de nanossílica em substituição ao metacaulim nas propriedades da pasta formada, avaliando resistência à compressão e a cinética da hidratação;
- Avaliar a influência que diferentes teores de nanossílica, utilizados em substituição ao metacaulim, têm nas características do C-(A)-S-H, considerando teor formado, composição química e tamanho de cadeia deste.

1.4 Estrutura da dissertação

O presente trabalho foi estruturado em cinco capítulos: introdução, revisão da literatura, programa experimental, resultados e discussões, conclusões.

No capítulo 1, se contemplam a importância do tema, a motivação da pesquisa, os objetivos gerais e específicos e a descrição da estrutura do trabalho.

No capítulo 2, se apresenta um levantamento de informações na literatura internacional acerca de temas relevantes para o presente trabalho, incluindo os efeitos de metacaulim e nanossílica em formulações cimentícias, seja de forma isolada, seja compondo misturas ternárias, além de informações sobre a formação dos hidratos C-S-H e aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H) na presença de SCM's.

No capítulo 3, se contemplam os materiais utilizados na pesquisa e a metodologia experimental. A metodologia é apresentada por meio de uma descrição dos ensaios realizados, incluindo local, tipo de equipamento e parâmetros de ensaio.

No capítulo de resultados e discussões, são apresentados os resultados dos ensaios realizados nessa pesquisa. Os dados encontrados são analisados e discutidos.

Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões da pesquisa.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta um levantamento de informações na literatura internacional acerca de temas relevantes para o presente trabalho, incluindo os efeitos de metacaulim e nanossílica em formulações cimentícias, seja de forma isolada, seja compondo misturas ternárias. Além disso, são apresentadas informações sobre a formação dos hidratos C-S-H e C-A-S-H na presença de SCM's.

2.1 Misturas contendo cimento Portland

O cimento Portland tradicional é um material em pó, formado pela mistura de clínquer e gipsita, que ao ser misturado à água passa por um processo chamado de hidratação, resultando na formação de uma matriz sólida.

Os compostos principais do clínquer são silicato tricálcico ou alita (C_3S), silicato dicálcico ou belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). Quando hidratam, ambos C_3S e C_2S têm como principais produtos formados o silicato de cálcio hidratado, C-S-H, e o hidróxido de cálcio (CH). Já o C_3A reage com a gipsita adicionada ao clínquer, formando etringita (AFt). O uso da gipsita ocorre, pois em sua ausência o C_3A passa por um processo de pega imediata no contato com a água, com formação de grandes placas de hidratos responsáveis pelo enrijecimento. Por fim, o C_4AF contribui para a resistência química das formulações cimentícias, em especial relativa a ataques por sulfato (MEHTA E MONTEIRO, 2014).

Os SCM's podem ser utilizados em formulações cimentícias com uma série de objetivos, dentre os quais se destacam a melhoria de propriedades do material resultante, como é o caso em concretos de alto desempenho, e a diminuição da emissão de CO_2 , por uma redução do teor de clínquer no cimento. Essa utilização de adição pode se dar por meio de uma mistura binária, contendo cimento e uma adição, mistura ternária, contendo cimento e duas adições, e assim por diante.

Um subgrupo desses SCM's são as adições pozolânicas, materiais ricos em silício que reagem com o hidróxido de cálcio para a formação do C-S-H, por meio da reação pozolânica. Dentre essas adições, destacam-se metacaulim, sílica ativa, cinzas de casca de arroz com alto teor de sílica amorfa (CCA) e, em escala nanométrica, a nanossílica. Essas adições são chamadas de

altamente reativas, por possuírem dimensões em escalas reduzidas, alta superfície específica e elevado teor de material amorfo, características que aumentam a reatividade.

Neste item, são apresentados os SCM's utilizados no presente trabalho, metacaulim e nanossílica, seus efeitos em formulações cimentícias isoladamente (misturas binárias) e seu efeito combinado (misturas ternárias).

2.1.1 Metacaulim

2.1.1.1 Definição

O metacaulim é uma pozolana altamente reativa e finamente moída, oriunda da calcinação da argila caulínica a temperaturas entre 500 e 800 °C. O insumo principal na produção dessa pozolana é a caulinita, tendo como resultado um material contendo geralmente entre 50-55% SiO₂ e 40-45% Al₂O₃ em sua composição química. Em contato com Portlandita, o metacaulim reage e forma C-S-H junto com fases aluminato, como C₄AH₁₃, C₂ASH₈ e C₃AH₆. Essas reações, por consumirem Portlandita e formarem C-S-H, mesmo que junto a essas fases aluminato, constituem reações pozolânicas (BARBHUIYA et al., 2015; SIDDIQUE e KLAUS, 2009).

O processo de calcinação leva à desidroxilação e à quebra da estrutura cristalina da caulinita. Como resultado, tem-se um composto amorfo e com maior reatividade. Além disso, diferente de outros SCM's, como sílica ativa e escória de alto forno, que são produtos decorrentes do processo de fabricação de outros materiais, o metacaulim é um produto primário. Em função disso, o processo de produção industrial requer um controle rigoroso do processo, permitindo atingir as propriedades desejadas para o material (MERMERDAŞ et al., 2012). Quanto às dimensões do material, as partículas de metacaulim podem ter diâmetros próximos a 1,5µm (METHA E MONTEIRO, 2014) e área superficial entre 10 e 20m²/g (ANDRADE et al., 2018; JUSTICE e KURTIS, 2007; PROVIS et al., 2009).

O uso do material em formulações cimentícias é normatizado no Brasil pela ABNT NBR 15894 (2010), dividida nas partes 1, 2 e 3. Na parte 1, constam os requisitos físicos e químicos para o material, apresentados na tabela 2-1.

Tabela 2-1: Requisitos físicos e químicos para o Metacaulim (ABNT NBR 15894-1, 2010).

| Componente | Unidade | Limite | Método de ensaio |
|--|-----------------------------------|-----------------|------------------------------------|
| SiO ₂ | % | ≥ 44,0 e ≤ 65,0 | ABNT NBR NM 22 ou ABNT NBR 14656 |
| Al ₂ O ₃ | % | ≥ 32,0 e ≤ 46,0 | ABNT NBR NM 11-2 ou ABNT NBR 14656 |
| CaO + MgO | % | ≤ 1,5 | ABNT NBR NM 11-2 ou ABNT NBR 14656 |
| SO ₃ | % | ≤ 1,0 | ABNT NBR NM 16 |
| Na ₂ O | % | ≤ 0,5 | ABNT NBR NM 17 |
| Equivalente alcalino em Na ₂ O | % | ≤ 1,5 | ABNT NBR NM 17 |
| Umidade | % | ≤ 2,0 | ABNT NBR NM 24 |
| Perda ao fogo | % | ≤ 4,0 | ABNT NBR NM 18 |
| Resíduo na peneira com abertura de malha de 45 µm | % | ≤ 10,0 | ABNT NBR 15894-3 |
| Índice de desempenho com cimento aos 7 dias | % | ≥ 105 | ABNT NBR 15894-2 |
| Índice de atividade pozolânica Chapelle (opcional) | mgCa(OH) ₂ /g material | ≥ 750 | ABNT NBR 15895 |
| Área específica B.E.T. (opcional) | m ² .g-1 | ≥ 15 | ASTM C-1069 |

2.1.1.2 Efeito do Metacaulim em formulações cimentícias

No contexto de formulações cimentícias, o metacaulim é usado para produzir concretos de alta resistência e elevada durabilidade. Um dos efeitos é a modificação do processo de formação do C-S-H, por se tratar de uma adição rica em alumínio, resultando na formação do C-A-S-H. Este processo é detalhado no item 2.2.

Por se tratar de uma adição altamente reativa e finamente moída, o metacaulim age na cinética da hidratação do cimento de duas formas distintas. A primeira é o efeito fíler, que contempla mecanismos físicos de aumento de velocidade de reação. O outro é o efeito químico, resultante diretamente das reações químicas da adição, incluindo a reação pozolânica. O efeito fíler pode ocorrer inclusive com materiais inertes usados em substituição ao cimento, desde

que suas características físicas sejam compatíveis com os mecanismos (LOTHENBACH et al., 2011).

Esse efeito fíler pode ser separado em dois mecanismos, o de “espaço extra” e o de nucleação. Nas idades iniciais, enquanto a adição ainda não tem atividade química tão significativa, a produção de hidratos é proporcional ao teor de clínquer. Desse modo, como se tem menos clínquer em relação à água, devido à substituição por adição, existe mais espaço disponível (considerando a mesma relação a/agl), para a formação os produtos de hidratação do clínquer. O segundo mecanismo é o de efeito de nucleação. Materiais muito finos servem como substratos para a precipitação de hidratos a partir de uma solução. Essencialmente, existe maior área de superfície para a nucleação dos hidratos (LOTHENBACH et al., 2011).

Os dois mecanismos podem ser observados em uma curva calorimétrica. O primeiro é observado quando a intensidade do pico de liberação de calor no período de aceleração, normalizada pela massa de cimento Portland puro, é maior no cimento composto do que no cimento comum. Já o mecanismo de nucleação é observado em um aumento na inclinação da curva no mesmo período. A figura 2-1 mostra a curva calorimétrica de algumas formulações cimentícias, incluindo uma com 30% de substituição de cimento por metacaulim (ANTONI et al., 2012).

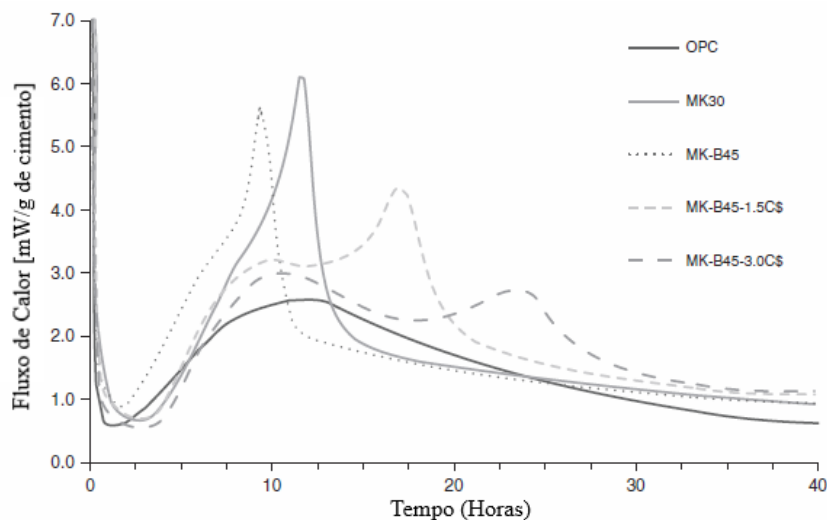


Figura 2-1: Curvas calorimétricas incluindo uma de referência (OPC) e uma com 30% de substituição por metacaulim (MK30), (ANTONI et al. 2012).

Quanto ao efeito químico, um estudo por Frías e Cabrera (2000) avaliou o consumo de hidróxido de cálcio (CH) em pastas com metacaulim. Os autores estudaram composições com

10, 15, 20 e 25% de substituição de cimento por metacaulim e relação a/agl de 0,55, medindo o teor de CH por análise termogravimétrica na pasta ao longo de 360 dias. Os resultados encontrados pelos autores são mostrados na figura 2-2. Com 1 dia de hidratação, todas as pastas, exceto a de 25% de metacaulim, tiveram teores de CH superiores à referência, justificado pela compensação da perda percentual de clínquer (até 20%) pela aceleração da reação devido a efeitos físicos. Os teores de CH continuaram aumentando até 3-7 dias para todas as pastas com MK, mas com teor total inferior ao da pasta de referência. Isso indica que nesse período, a reação pozolânica já começa a acontecer, mas a produção de CH pela hidratação do clínquer ainda a supera. A partir daí, o teor de CH começa a cair, período no qual há predominância da reação pozolânica. Para as pastas com 10 e 15% de substituição, esse decréscimo ocorre até 90 dias, a partir do qual há um ponto de inflexão e o teor de CH volta a aumentar. Isso ocorre, pois, para esses teores, o metacaulim é completamente consumido, encerrando a reação pozolânica.

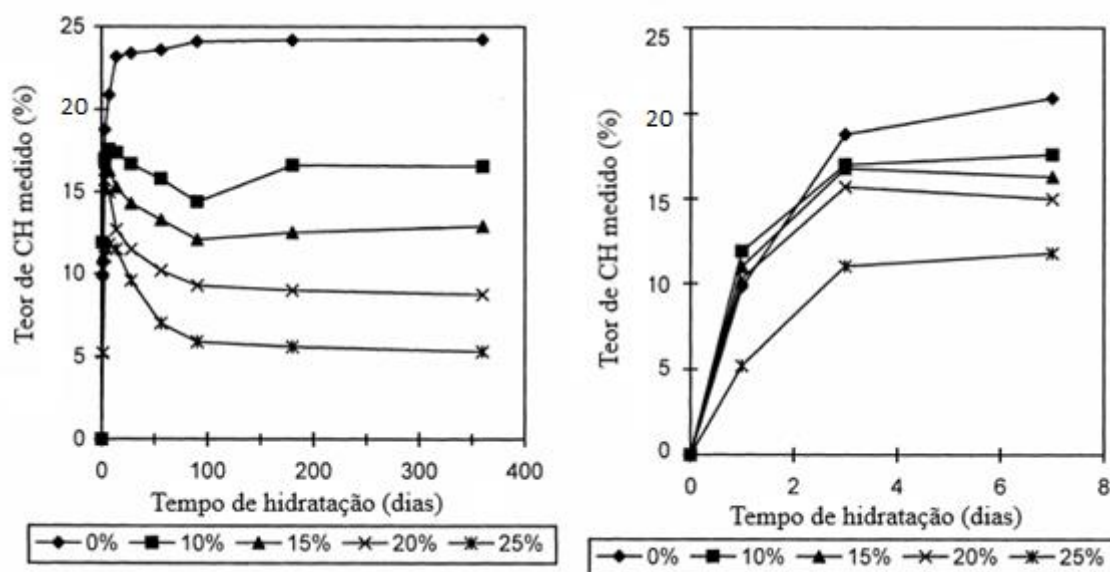


Figura 2-2: Teor de CH ao longo de 360 dias para diferentes teores de substituição por Metacaulim (FRÍAS e CABRERA, 2000).

Tais modificações no processo de hidratação levam a mudanças nas propriedades de formulações cimentícias, sejam pastas de cimento, argamassas ou concretos. Uma propriedade quase sempre avaliada é a resistência à compressão e nesse quesito, o metacaulim, de forma geral, tem um efeito positivo. Trabalhos como o de Poon et al. (2006), Güneyisi et al. (2012), Mermerdaş et al. (2012), Borosnyói (2016) e Dadsetan e Bai (2017) mostram aumentos significativos de resistência de forma geral, exceto para 3 dias, mas em percentuais diferentes de acordo com a idade e o teor de substituição.

Mermerdaş et al. (2012) estudaram em detalhe como ocorre o ganho de resistência ao longo do tempo em concretos contendo diferentes teores de metacaulim e de argilas calcinadas. A figura 2-3 mostra a resistência relativa à referência em função do teor de substituição, para as idades de 3, 7, 28 e 90 dias.

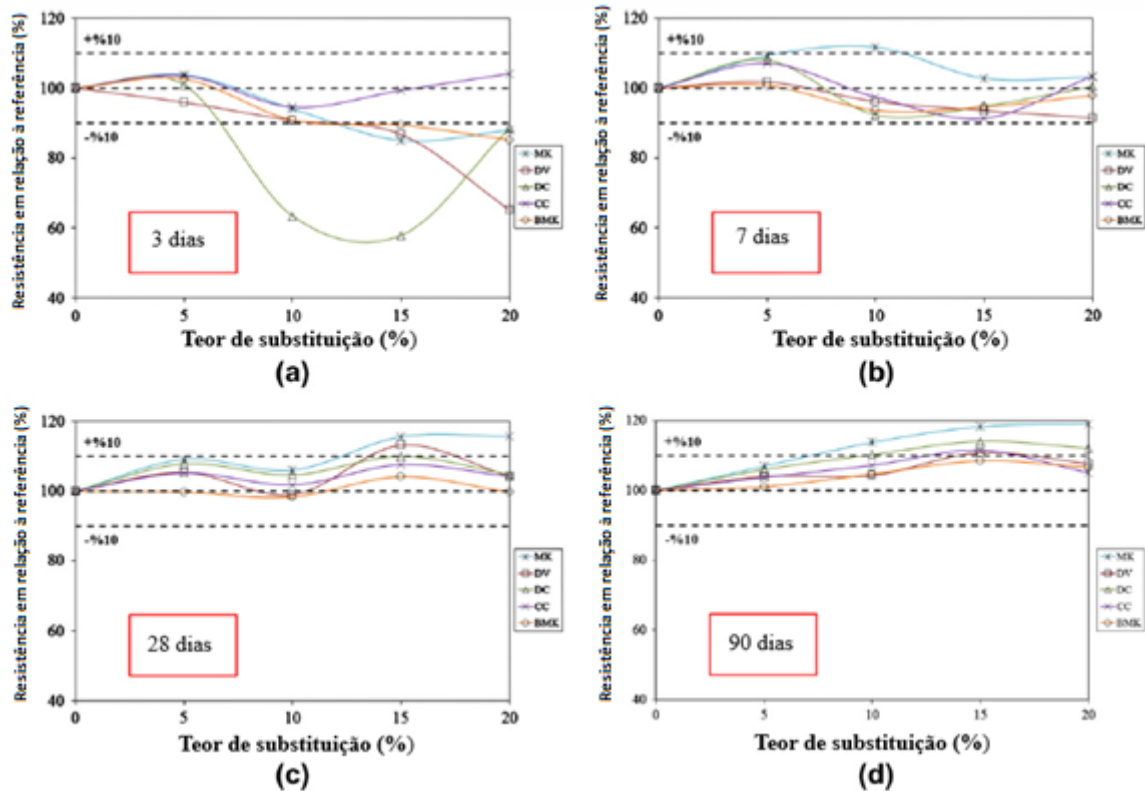


Figura 2-3: Resistência à compressão relativa - Metacaulim (MK) em azul (MERMERDAS et al., 2012).

Aos 3 dias de idade, é possível observar que com substituição por 5% de metacaulim, houve um ganho de resistência, no entanto, para os demais teores, houve uma perda, justificada pelos autores pela falta de capacidade dos efeitos físicos e químicos de aceleração compensarem a menor porcentagem de clínquer. A partir de 7 dias, por outro lado, sempre ocorreu ganho de resistência em relação à referência. O teor ideal foi de 10% para resistência a 7 dias, enquanto os resultados com 15 e 20% foram muito próximos.

O estudo feito por Frías e Cabrera (2000) avaliou também a porosidade de pastas de cimento com substituição por metacaulim, por meio de Porosimetria por intrusão de mercúrio. A porosidade total diminuiu com o tempo, como é esperado pelo progresso da hidratação, até se estabilizar a partir de 28 dias. Foi observado um acréscimo na porosidade total de pastas com MK em relação à referência, justificado pelo autor pela alta relação a/agl. No entanto, avaliando faixas de diâmetros de poro separadamente, os autores constataram que para

diâmetros inferiores a 10nm, o volume de poros das pastas com metacaulim são significativamente maiores. Isso indica um refinamento da rede porosa, já que existem, proporcionalmente, mais poros de menor diâmetro. Esse volume também aumentou gradativamente com a idade, conforme mostrado na figura 2-4(a). Como resultado, o diâmetro de poros médio foi menor em todas as formulações com metacaulim (Figura 2-4 b). Mesmo possuindo uma porosidade total maior, as pastas com metacaulim possuem uma microestrutura porosa mais refinada, o que traz benefícios em propriedades tanto mecânicas quanto de durabilidade. Outros estudos (BARBHUIYA et al., 2015; POON et al., 2006) encontraram tanto um refinamento de poros, quanto uma diminuição do volume de poros totais em pastas de cimento com metacaulim.

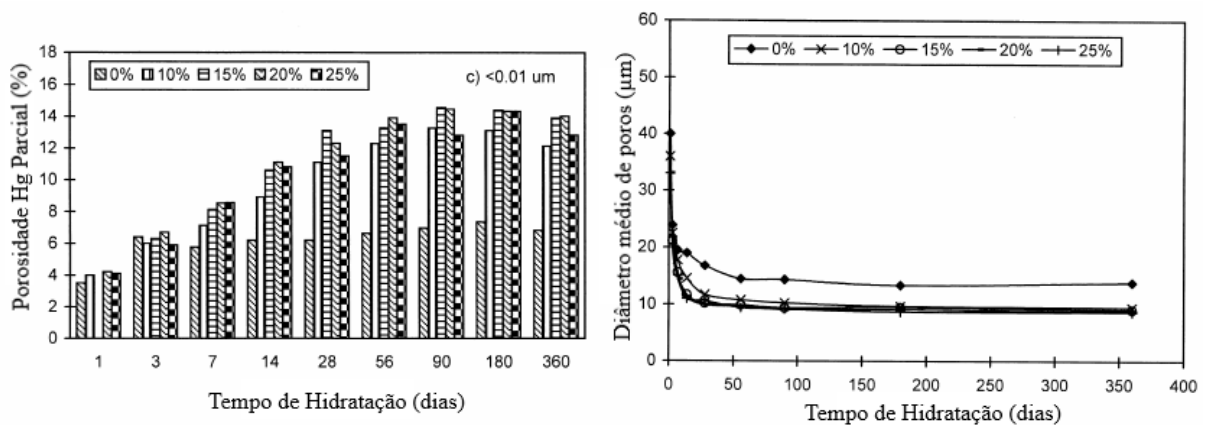


Figura 2-4: Resultados de porosimetria para diversos teores de substituição por metacaulim - porcentagem de poros menores que 0,01µm (a) e diâmetro médio de poros (b) (FRÍAS e CABRERA, 2000).

Quanto a propriedades relacionadas à durabilidade, Güneyisi et al. (2012) estudaram o uso de metacaulim em concretos com 5-15% em substituição ao cimento e relações a/agl de 0,25 e 0,35. O uso do metacaulim foi responsável pela diminuição em até 52% da permeabilidade ao vapor, uma diminuição de até 30% no coeficiente de absorvidade e diminuiu a retração por secagem. Poon et al. (2006) observaram uma diminuição na penetração de cloretos em concretos com metacaulim, e conseguiu correlacionar essa propriedade com o a porosidade do concreto, mostrando que o efeito positivo do metacaulim na propriedade de durabilidade é consequência do refinamento da microestrutura porosa que proporciona ao concreto.

2.1.1.3 Pesquisas recentes sobre Metacaulim em formulações cimentícias

Além dos estudos apresentados no item 2.1.1.2, a utilização de metacaulim em formulações cimentícias foi alvo de diversos estudos recentes, apresentados na tabela 2-2.

Tabela 2-2: Pesquisas recentes sobre Metacaulim em formulações cimentícias

| Fonte | Resultado |
|------------------------------|--|
| (BUCHER et al., 2017) | Os autores estudaram o efeito da substituição de cimento por 15, 20 e 25% de Metacaulim na carbonatação de concretos. Eles constataram que a maiores teores do SCM aceleraram a cinética de carbonatação. Observaram que a utilização de fíler calcário em mistura com o metacaulim foi eficiente em reduzir a carbonatação. |
| (SKOCEK et al., 2017) | Os autores avaliaram pastas com teores de metacaulim entre 0 e 40%. Foi verificado que teores mais baixos de metacaulim ampliaram a formação de C-S-H e teores mais altos apresentaram formação de Stratlingita. Também notaram que pastas com o SCM tiveram maior refinamento da microestrutura porosa. |
| (CAI et al., 2018) | Os autores utilizaram diversas técnicas para estudar a hidratação de pastas com diversos teores de metacaulim. Eles observaram que o teor de 15% de substituição trouxe mais benefícios para a taxa de hidratação das pastas e refinamento da estrutura porosa nas idades iniciais. |
| (SHEHAB EL-DIN et al., 2017) | Os autores estudaram o desempenho mecânico de concretos com teores de metacaulim entre 0 e 50%. Foi verificado que mesmo em teores de substituição elevados, foi possível obter concretos com desempenho mecânico satisfatório. Além disso, dentre os teores, foi observado que 15% de Metacaulim trouxe os maiores valores de resistência. |
| (ZAJAC et al., 2017) | Os autores estudaram a cinética de hidratação de pastas com diferentes substituições, incluindo metacaulim. No caso do MK, eles observaram que o C ₃ S e o C ₃ A reagiram mais rápido, elevando a liberação de calor no pico do C-S-H nas primeiras horas de hidratação. |
| (SARIDEMIR et al., 2017) | Os autores avaliaram as propriedades de concretos com teores de 0-20% de metacaulim. Eles verificaram que o teor de 10% foi responsável pelos maiores valores de resistência à compressão e resistência à tração. |
| (SHANAHAN et al., 2016) | Os autores estudaram a reologia de pastas de cimento binárias, ternárias e quaternárias com diversos SCM's, incluindo Metacaulim. Eles notaram que a pasta binária com metacaulim teve aumento na demanda de água e aditivo químico para manter as propriedades reológicas. Além disso, foi constatado uma relação entre a superfície específica B.E.T. dos compostos e a tensão de escoamento aparente, para a mesma relação a/c e teor de aditivo químico. |
| (WANG et al., 2019) | Os autores estudaram o efeito de 10% de metacaulim em pastas de cimento submetidas a altas temperaturas. Foi constatado que o uso do MK promoveu aumento de resistência à compressão, diminuiu a porosidade total e refinou a microestrutura porosa. |

2.1.2 Nanossílica

2.1.2.1 Definição

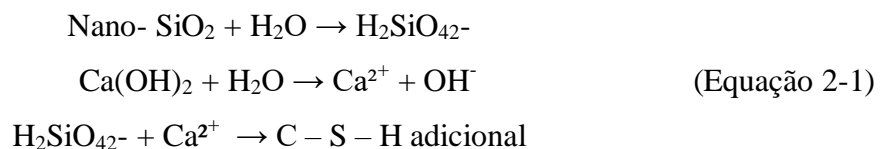
A nanossílica é um SCM pozolânico altamente reativo, composto essencialmente de SiO₂ amorfo. Suas partículas têm dimensões em escala nanométrica, atingindo valores elevados de

superfície específica, entre 50 e 1000m²/g (MADANI et al., 2012). Seu uso em formulações cimentícias visa melhorias similares a outros SCM's pozolânicos (aumento da resistência, densificação da microestrutura, aumento da durabilidade). No entanto, por ter dimensões tão reduzidas, os efeitos da nanossílica em formulações cimentícias são potencializados, trazendo diferenças muito significativas mesmo quando aplicada em teores relativamente baixos (1-5%), se comparada a outros SCM's.

Esse material pode ser produzido e comercializado de diversas formas, incluindo nanossílica precipitada, vaporizada, coloidal e estabilizada. Dependendo do tipo de nanossílica, uma preocupação é a dispersão desta na mistura, visto que se trata de um material com forte tendência de aglomeração (YANG et al., 2008). Uma das formas de tentar mitigar esse problema é o uso da nanossílica coloidal, que consiste em nano partículas de SiO₂ dispersas de forma estável em fase líquida. Possuir estabilidade coloidal significa que as partículas não sofrem aglomeração ou sedimentação significativa (BERGNA e ROBERTS, 2006).

2.1.2.2 Efeito da nanossílica em formulações cimentícias

A atuação da nanossílica nas formulações pode ser dividida em três efeitos principais. O primeiro é preenchendo os vazios entre grãos de cimento e até entre os grãos dos SCM's menores que o cimento, como é o caso do metacaulim. Essa complementação de faixas granulométricas desde a escala micro até a nanométrica gera uma mistura sólida mais compactada, o que densifica a microestrutura. O segundo efeito é o de nucleação, explicado no item 2.1.1.2. A consequência do efeito de nucleação é a aceleração do processo de hidratação do cimento Portland. Por fim, o terceiro mecanismo é a reação pozolânica com o hidróxido de cálcio, mostrada a seguir (KAWASHIMA et al., 2013; SINGH et al., 2013).



Madani et al. (2012) utilizaram nanossílica coloidal de diferentes superfícies específicas (100, 200 e 300 m²/g) em substituição de 3% ao cimento Portland e avaliaram sua influência no processo de hidratação. A partir de análise termogravimétrica, os teores de CH das pastas foram calculados para as idades entre 1 e 100 dias e normalizados em relação ao teor da pasta de referência. (Figura 2-5). Observa-se que, mesmo com um dia, o teor de CH já é menor nas pastas com nanossílica, comprovando que a reação pozolânica já é um efeito predominante

nessa idade, comportamento que difere da maior parte dos SCM's, inclusive o metacaulim. De modo geral, para a nanossílica, o teor de CH foi decrescente com o aumento da idade e da área superficial, que aumenta a reatividade pozolânica.

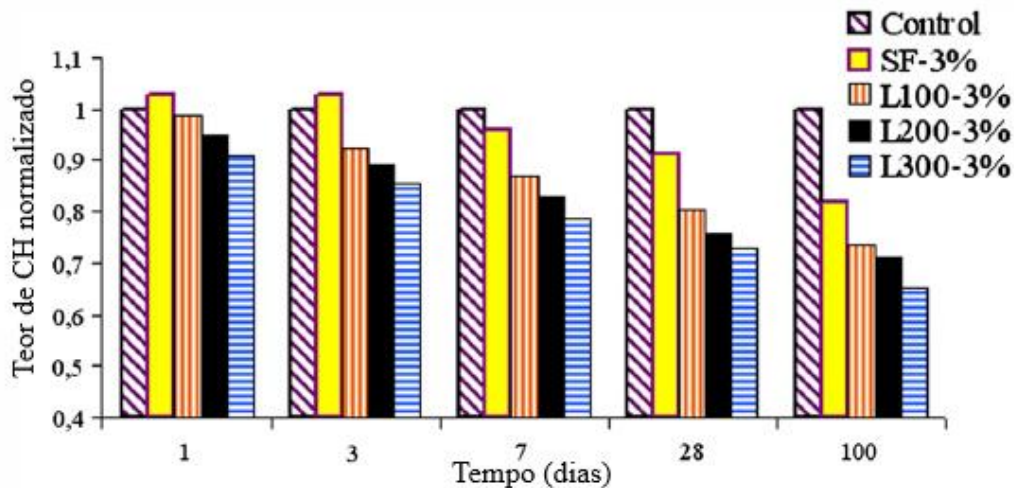


Figura 2-5: Teor de CH normalizado em função da referência - NS com diferentes áreas superficiais (MADANI et al., 2012).

Outra análise feita nesse estudo foi em relação ao grau de hidratação das pastas de cimento. O indicador foi calculado com base no teor de água não evaporável na pasta de cimento em cada idade. No primeiro dia, as misturas contendo NS tiveram um grau de hidratação levemente superior, em função do efeito de nucleação e uma possível redução no período de indução na hidratação do cimento. Essa redução teria ocorrido pela redução da concentração de íons de cálcio na solução porosa devido à rápida reação pozolânica da nanossílica. Porém, com a progressão da hidratação, a partir dos 7 dias, foi encontrado um grau de hidratação nas pastas de nanossílica inferior ao encontrado na pasta de controle. Os autores justificaram esse efeito por uma aglomeração de partículas de nanossílica, que retém água em seu interior diminuindo a quantidade de água disponível para a hidratação.

Kawashima et al. (2013) estudaram o período inicial (1 dia) da hidratação de pastas de cimento contendo nanossílica coloidal por meio de calorimetria semi-adiabática. As curvas calorimétricas são mostradas na figura 2-6. Pode-se observar que aumentar o teor de nanossílica promove um aumento na intensidade do pico de liberação de calor e um aumento da inclinação da curva no período de aceleração.

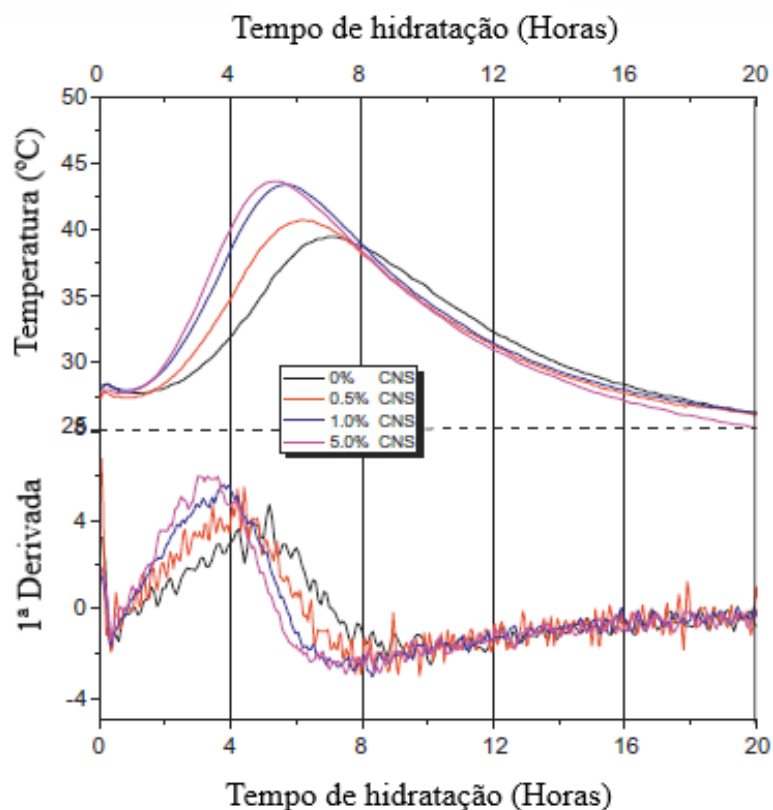


Figura 2-6: Calorimetria semi adiabática para pastas com diferentes teores de nanossílica (HOU et al., 2013).

O trabalho de Gaitero et al. (2008) avaliou o papel da nanossílica na diminuição da lixiviação de cálcio em agentes agressivos. Uma das técnicas utilizadas foi o RMN ^{29}Si , incluindo uma avaliação do tamanho médio de cadeia do C-S-H formado na pasta. Foram utilizadas 3 nanossílicas coloidais e uma em pó, todas substituindo 6% da massa de cimento Portland. A figura 2-7 (a) mostra os espectros obtidos pela técnica para 1 e 28 dias de hidratação. A banda em torno de -110ppm é relativa à nanossílica não hidratada, e pode ser detectada apenas com 1 dia. Já a figura 2-7 (b) mostra o tamanho médio de cadeia, obtidos pela deconvolução dos espectros. Em azul, têm-se os resultados para 28 dias (os restantes envolvem o processo de degradação estudado). Destaca-se que, para todas as nanossílicas, houve um aumento no tamanho médio de cadeia.

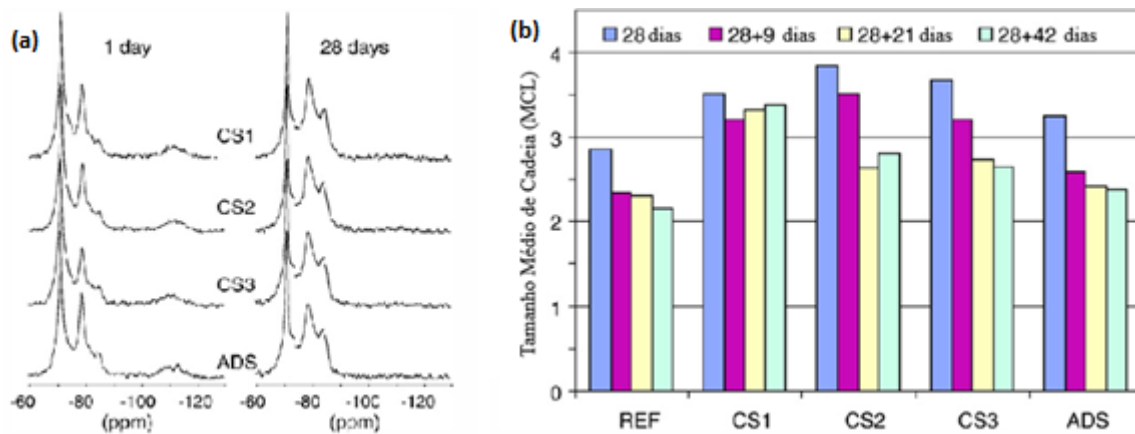


Figura 2-7: Espectros de RMN ^{29}Si (a) e tamanho médio de cadeia (b) em pastas com adição de nanossílica (GAITERO et al., 2008).

Pérez et al. (2014) caracterizaram o C-S-H formado em pastas contendo nanossílica. Eles constataram que o uso de 6 e 18% de nanossílica em substituição ao cimento resultaram em aumentos no tamanho médio de cadeia, chegando a 4,2 e 5,5, respectivamente, enquanto a referência teve apenas 3,5. Além disso, os autores observaram que a relação Al/Si no C-S-H aumentou com o uso da nanossílica, passando de 0,08 na referência para 0,10 e 0,14, para os teores de 6 e 18%. Os autores concluíram que o uso do nanomaterial promoveu a incorporação de alumínio na cadeia do C-S-H. Essa observação pode contribuir para um efeito sinérgico com o metacaulim, rico em alumínio, e a nanossílica.

A trabalhabilidade de pastas contendo nanossílica foi o foco do trabalho de Berra et al. (2012). Os autores avaliaram dois teores de substituição (0,8 e 3,8%) e diferentes relações a/agl , com ou sem inclusão de aditivo superplastificante. Os autores concluíram que a adição de nanossílica nas pastas promove uma redução significativa da trabalhabilidade na mistura. Além da adsorção de água na vasta área superficial das nano partículas, os autores ainda destacam que uma interação instantânea entre a nanossílica e a solução porosa do cimento forma um gel com grande capacidade de retenção de água. Para combater esse problema, os autores observaram que reservar parte da água da mistura para ser adicionada posteriormente, após a formação desse gel, é uma estratégia eficaz. Quanto ao uso de superplastificantes, os autores compreendem que o procedimento de misturar o aditivo na água antes da adição de cimento leva a uma diminuição da reatividade do nano material, devido a uma interação instantânea entre nanossílica e aditivo. A figura 2-8 traz os valores de mini slump, medido em área de pasta espalhada, para alguns traços, em função do teor de superplastificante.

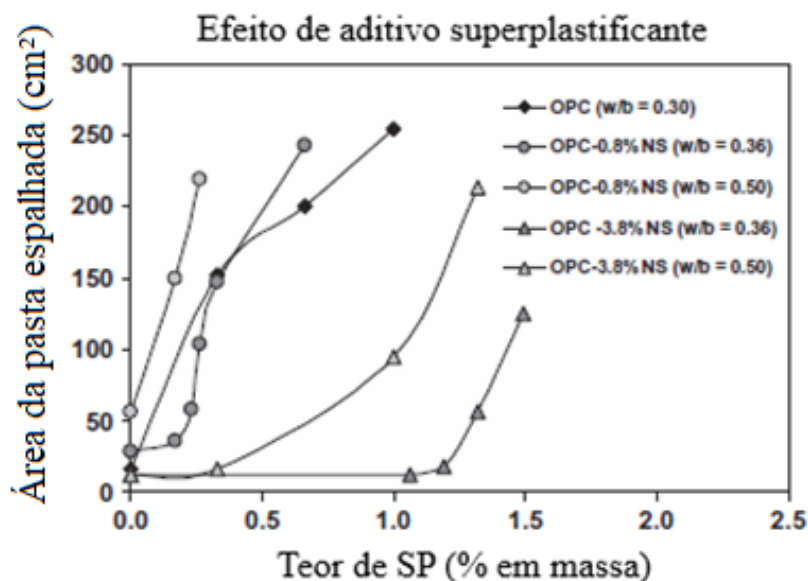


Figura 2-8: Efeito de aditivo superplastificante no mini abatimento slump de pastas com nanossílica (BERRA et al., 2012).

Por fim, a avaliação da resistência mecânica de formulações contendo nanossílica foi feita em diversos estudos. Enquanto um aumento da resistência à compressão em idades iniciais, se comparado à referência, é observado na maioria dos estudos (GAITERO; CAMPILLO; GUERRERO, 2008; KAWASHIMA et al., 2013; TOBÓN et al., 2012), o comportamento em idades mais avançadas mostra mais controvérsias. Kawashima et al. (2013) constataram que, para 84 dias, a resistência de uma formulação contendo 2,25% de NS coloidal foi praticamente igual à referência. O comportamento observado de pouco ganho de resistência em idades avançadas foi justificado pelos autores por um efeito de bloqueio de grãos de cimento anidro por uma camada de hidratos mais densa e impermeável, o que dificultou o processo de hidratação. Tobón et al. (2012) observaram valores próximos já a 28 dias. Enquanto isso, Shih et al. (2006) observaram aumento significativo, dependendo do teor de NS, com 56 dias.

2.1.2.3 Pesquisas recentes sobre Nanossílica em formulações cimentícias

Além dos estudos apresentados no item 2.1.2.2, a utilização de nanossílica em formulações cimentícias foi alvo de diversos estudos recentes, apresentados na tabela 2-3.

Tabela 2-3: Pesquisas recentes sobre Nanossílica em formulações cimentícias

| Fonte | Resultado |
|---------------------------------------|--|
| (RUPASINGHE et al., 2017) | Os autores estudaram pastas de cimento com nanossílica em teores entre 0 e 12%. Pastas com o SCM apresentaram hidratação acelerada, consumo de CH crescente com o aumento do teor de NS, e resistência à compressão mais elevada nessas pastas, com maior valor encontrado com 8% de substituição por NS. |
| (ISFAHANI et al., 2017) | Os autores estudaram a hidratação de pastas com 1,5 e 2,5% de NS. Foi verificado por calorimetria isotérmica que a presença de NS acelerou a hidratação. Porém, no período de desaceleração, no qual o mecanismo de difusão é o maior responsável pelas reações, a presença de NS diminuiu a taxa de hidratação. Os autores atribuíram esse efeito a uma compactação dos produtos de hidratação formados ao redor dos grãos de cimento na presença de NS, dificultando a difusão dos íons. |
| (LIM et al., 2018) | Os autores avaliaram a microestrutura porosa de pastas com nanossílica por meio de modelagem com base em dados de MEV. Eles constataram que a presença de NS diminuiu a porosidade total e diâmetro médio de poros nas pastas, com um aumento dos poros gel e diminuição dos poros capilares. |
| (ABD.EL.ALEE M et al. 2014) | Os autores estudaram hidratação e microestrutura de pastas com NS. Foi observado que a NS aumentou a demanda de água da pasta e conseqüentemente retardou a pega, para a mesma consistência. O teor de água quimicamente ligada aumenta com a reação pozolânica da NS. Dentre os teores estudados (0-5%), o teor de 3% foi o ideal para a microestrutura e propriedades mecânicas das argamassas. |
| (LI et al., 2017) | Nesse estudo, foram avaliadas pastas binárias e ternárias de NS e sílica ativa com diferentes relação a/agl. Eles constataram que a utilização de nanossílica aumentou a demanda por aditivo superplastificante e aumentou a resistência das pastas, em proporção maior que a sílica ativa. Também observaram um efeito sinérgico na mistura ternária desses materiais. |
| (FLORES et al., 2017) | Os autores estudaram pastas de cimento com nanossílica e diferentes tipos de sílica ativa. Eles observaram que o uso combinado desses materiais promoveu melhorias de desempenho mecânico. Isso foi justificado pela nucleação heterogênea gerada por SCM's com tamanho de partícula na escala nano e micro, além do melhor empacotamento entre as partículas. |
| (CHITHRA et al., 2016) | Os autores estudaram concretos de alto desempenho com adição de teores entre 0 e 3% de NS. Eles observaram que a presença de NS aumentou a resistência à compressão em todas as idades. Esse aumento foi mais expressivo nas idades iniciais, em especial com 1 dia de hidratação. |
| (BRACE, H. e GARCIA-TAENGUA, E. 2019) | Os autores estudaram pastas de cimento com variados teores de nanossílica e com diferentes aditivos superplastificantes, verificando a compatibilidade entre os materiais. Verificou-se que a otimização dos teores de NS e superplastificante, visando resistência e trabalhabilidade requer compatibilidade entre os materiais utilizados. |

2.1.3 Misturas ternárias de cimento, Nanossílica e Metacaulim

Misturas ternárias de cimento Portland são aquelas em que dois SCM's são utilizados em conjunto com o cimento no mesmo traço. O objetivo desse tipo de formulação é promover um efeito sinérgico entre as adições, obtendo resultados superiores àqueles obtidos em misturas binárias. Nesse sentido, diversas pesquisas já avaliaram misturas contendo sílica ativa e nanossílica, com resultados interessantes, no entanto, o uso do metacaulim com a nanossílica ainda foi pouco explorado. Por meio de uma varredura nas bases de dados “*Web of Science*” e “*Scopus*”, constatou-se que apenas os trabalhos por Andrade et al. (2018), Andrade et al. (2019) e Jamsheer et al. (2018) e Rêgo et al. (2019) contemplaram esse tipo de mistura ternária com cimento Portland.

O primeiro trabalho, por Andrade et al. (2018) avaliou misturas ternárias de metacaulim e nanossílica, com teores de substituição em relação ao cimento de 10 e 15% de metacaulim, combinados com 3% de nanossílica coloidal. Foram realizados ensaios de caracterização por DR-X, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho e porosimetria por intrusão de mercúrio, além da resistência à compressão.

A análise por DR-X mostrou um detalhe interessante em relação às misturas ternárias. Enquanto nas misturas contendo metacaulim ou nanossílica, ocorreu uma estabilização do teor de CH a partir de 7 dias, na mistura ternária, com 15% de MK e 3% de NS, ocorreu um aumento do teor de CH até 7 dias com posterior queda até 91 dias. Além disso, a intensidade dos picos relativos à CH aos 91 dias é a menor de todas as misturas. Os difratogramas por idade da mistura ternária são mostrados na figura 2-9.

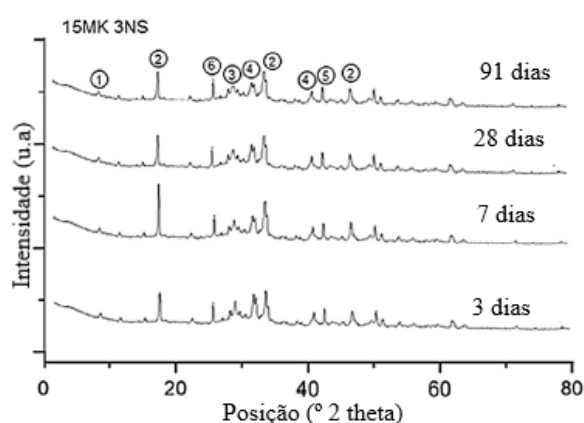


Figura 2-9: Difratogramas em diversas idades da pasta 15MK 3NS, onde 1 é Etringita, 2 é Portlandita, 3 é calcita, 4 são alita e belita e 6 é quartzo (ANDRADE et al., 2018).

A análise termogravimétrica trouxe como resultado os teores de CH presentes nas pastas. Também foi calculado um índice de CH, mostrando a relação entre o teor das misturas e o teor de CH na referência. Os valores encontrados pelos autores são apresentados na tabela 2-4. Eles destacaram que as misturas ternárias tiveram os menores índices de CH em todas as idades e atribuíram isso a uma complementação de duas reações pozolânicas em diferentes períodos. A nanossílica tem sua reação como predominante até os 3 dias, enquanto o metacaulim reage principalmente a partir dos 7 dias.

Tabela 2-4: Teor de CH e índice de CH para as pastas (ANDRADE et al., 2018).

| Pasta | 3 dias | | 7 dias | | 28 dias | | 91 dias | |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | T. CH (%) | I. CH (%) | T. CH (%) | I. CH (%) | T. CH (%) | I. CH (%) | T. CH (%) | I. CH (%) |
| Referência | 19,69 | 100,00 | 19,89 | 100,00 | 21,82 | 100,00 | 24,54 | 100,00 |
| 3NS | 12,86 | 65,34 | 15,66 | 78,72 | 19,15 | 87,76 | 19,20 | 78,23 |
| 10Mk | 14,67 | 74,53 | 17,55 | 88,22 | 16,89 | 77,4 | 15,74 | 64,15 |
| 10MK3NS | 9,17 | 46,56 | 11,67 | 58,68 | 13,65 | 62,55 | 13,36 | 54,44 |
| 15MK | 11,63 | 59,08 | 15,37 | 77,27 | 15,66 | 71,75 | 15,25 | 62,14 |
| 15MK3NS | 7,52 | 38,2 | 10,97 | 55,17 | 10,11 | 46,33 | 10,19 | 41,54 |

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para avaliar os hidratos, C-S-H e CH (Figura 2-10). A banda de absorção entre 3250 e 3750 cm^{-1} é relativa ao CH, sendo mais fraca na mistura ternária, complementando os resultados de TGA que mostram que este é o traço que mais consome CH. Quanto ao C-S-H, identificado pelo pico em torno de 975 cm^{-1} , o comportamento é o inverso, com a mistura ternária tendo o maior pico, indicando maior presença do composto.

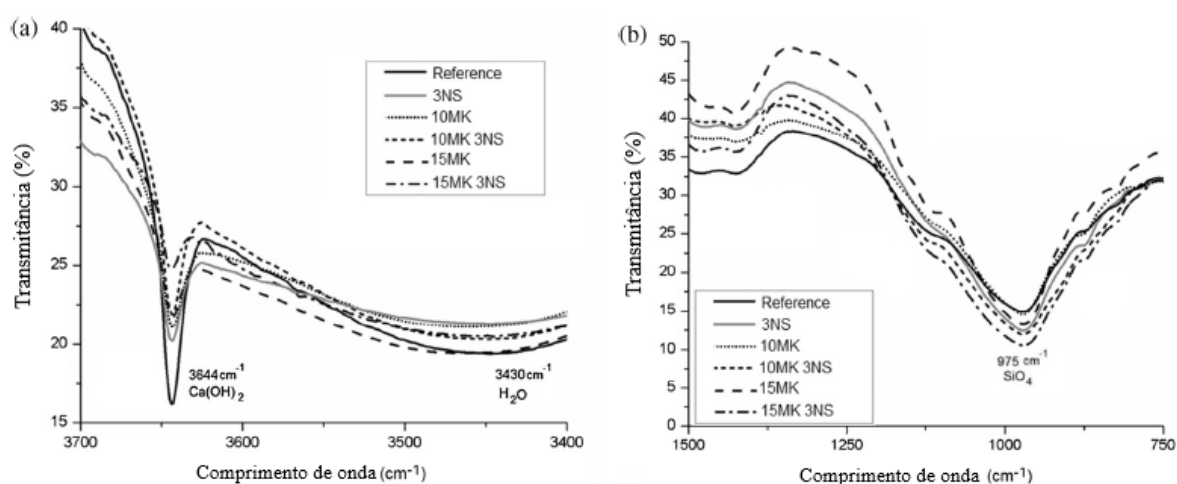


Figura 2-10: Espectro FTIR das pastas; banda de absorção (a) entre 3250 e 3750 cm^{-1} e (b) entre 1350 e 750 cm^{-1} . (ANDRADE et al., 2018).

Por fim, os estudos de porosidade e resistência mecânica também mostraram o potencial da mistura ternária. As maiores resistências para 7, 28 e 91 dias ocorreram na pasta com 15% MK e 3% NS. Nessas idades, foram encontrados valores de resistência à compressão 55,9%, 34,9% e 43,7% superiores ao de referência, respectivamente. A exceção foi a 3 dias, quando a maior resistência foi da pasta com apenas 3% de nanossílica (41,6% de aumento em relação à referência). Além disso, os resultados de porosimetria mostraram que o menor diâmetro médio de poros ocorreu também na pasta com 15% MK e 3% NS, com registro de um valor de 0,0267 μ m, 66% menor do que o encontrado para a referência, de 0,0786 μ m.

O trabalho por Jamsheer et al. (2018) avaliou pastas de cimento com metacaulim e nanossílica, em teores complementares, somando 10% de substituição ao clínquer, visando investigar o efeito sinérgico entre esses SCM's. Os teores de NS variaram entre 0,25 e 2%, enquanto os teores de MK variaram entre 8 e 9,75%.

Por meio de análise de difratogramas, os autores identificaram fases minerais como plombierite, no caso de adição de NS. Essa fase já foi ligada em estudos por Cardenas et al. (2006) com contribuições a poros de dimensão muito reduzidas em C-S-H. Foram detectadas ainda outras fases silicatas, que contribuíram com o efeito aglomerante do C-S-H, o principal hidrato. Nas misturas ternárias, fases waikarite, relacionadas à fase gel C-A-S-H, foram identificadas.

Outra avaliação foi feita com a técnica de RMN ^{29}Si , constatando que o uso de misturas ternárias proporcionou um aumento nos tamanhos médios de cadeia (MCL) do C-S-H formado. A formulação com 2%NS e 8%MK atingiu um valor de MCL de 7,93, enquanto a referência tinha um valor de 3,38. Os autores compararam ainda estes valores com as relações Ca/Si da mistura, estimadas a partir de dados do RMN ^{29}Si . Por meio dessa comparação, constataram uma relação inversamente proporcional entre as medidas. Os resultados são mostrados na figura 2-11.

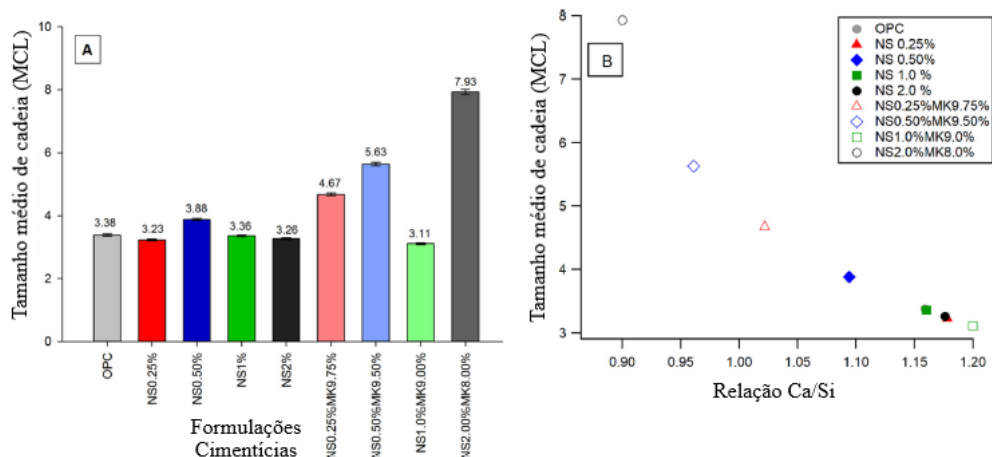


Figura 2-11: Tamanho médio de cadeia (A) e relação entre MCL e relação Ca/Si obtida por análise de RMN (JAMSHEER et al. 2018).

Por fim, os ensaios de espectroscopia na região do infravermelho e adsorção de vapor d'água também foram utilizados para caracterizar as pastas. Com o primeiro, os autores constataram o deslocamento do pico referente ao C-(A)-S-H, partindo de 974 cm^{-1} na pasta referência para 1002 cm^{-1} nas pastas com MK. Os autores justificam isso pela presença de ligações Si-O-Al presentes nesses hidratos. Com o segundo ensaio, os autores conseguiram observar uma diminuição na quantidade de vapor adsorvido na pasta com 8%MK e 2%NS, se comparado à referência. Nesse traço, as adições promoveram uma densificação da microestrutura, deixando menos espaços livres para a adsorção do vapor.

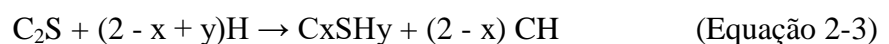
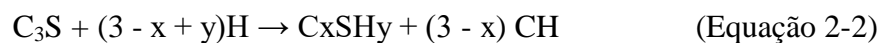
O terceiro estudo, por Andrade et al. (2019) avaliou uma pasta binária com 10% de metacaulim, uma binária com 3% de NS e uma ternária com 10% MK e 3%NS, além de uma pasta de referência. Os autores constaram que a mistura ternária apresentou maior resistência, microestrutura porosa mais refinada, com menor diâmetro médio de poros e porosidade total, e teve formação de um C-A-S-H com maior tamanho médio de cadeia, quando comparada tanto às pastas binárias quanto à referência. Nas pastas REF, 3NS, 10MK e 10MK-3NS, os MCL calculados foram de 4,59, 6,77, 8,43 e 11,12, respectivamente.

Finalmente, o quarto estudo, por Rêgo et al. (2019) avaliou uma pasta ternária com 9% de MK e 1% de NS e pastas binárias com os mesmos teores. Os autores constataram a formação de C-A-S-H em maiores teores e com cadeias mais, longas, corroborando os estudos por Jamsheer et al. (2018) e Andrade et al. (2019). Além disso, por calorimetria semi-adiabática, verificaram uma aceleração do processo de hidratação na mistura ternária, se comparada à referência e às pastas binárias.

2.2 Influência de SCM's na formação do C-S-H e C-A-S-H

O silicato de cálcio hidratado, C-S-H, é o composto primário formado na hidratação do cimento Portland, sendo responsável pela característica aglomerante da pasta de cimento e influenciando fortemente suas propriedades mecânicas, químicas e microestruturais (PAPATZANI et al., 2015).

Esse composto, em cimentos puros, é formado pela precipitação de íons provenientes da dissolução dos silicatos de cálcio anidro, alita (C_3S), e belita (C_2S), presentes no clínquer de cimento Portland (LOTHENBACH e NONAT, 2015). O contato desses materiais com a água forma o C-S-H e o hidróxido de cálcio (CH), por meio de uma reação de estequiometria não constante, apresentada a seguir:



Onde x e y são variáveis não necessariamente inteiras e x é igual à relação cálcio/silica (Ca/Si) (PAPATZANI et al. 2015).

A relação Ca/Si em C-S-H oscila entre 0,7 e 2,1, dependendo das condições de hidratação. Em cenários nos quais o C-S-H é formado predominantemente pela hidratação da Alita e em condições de cura bastante favoráveis, a relação Ca/Si tende a ser superior. Isso ocorre pela abundância de Portlandita (CH) no sistema, que satura a solução porosa de íons Ca^{2+} (LOTHENBACH e NONAT, 2015). Por outro lado, caso exista presença de SCM's, esse valor se aproxima do limite inferior. Em cimentos Portland comuns, essa relação fica entre 1,5 e 1,9. Essa relação é importante, pois influencia no arranjo molecular das cadeias de C-S-H, afetando, conseqüentemente, as propriedades deste.

Segundo Richardson (2014), o arranjo molecular das cadeias de C-S-H com relação Ca/Si até 1,5 pode ser descrito como uma estrutura defeituosa de Tobermorita, consistindo em uma camada de óxido de cálcio com cadeias de sílica ligadas nos dois lados, organizadas em uma estrutura "dreirketten". Tal arranjo molecular foi modelado a partir de resultados de Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear - RMN ^{29}Si . Nessa estrutura, os tetraedros de SiO_4 seguem uma sequência de dois tetraedros pareados e ligados à camada de óxido de cálcio, e um terceiro tetraedro de ponte, que une dois tetraedros pareados. Essas cadeias podem ainda estar conectadas por meio de uma inter-camada, composta de água,

cálcio, álcalis e outros íons. A estrutura é apresentada na figura 2-12 (LOTHENBACH e NONAT, 2015).

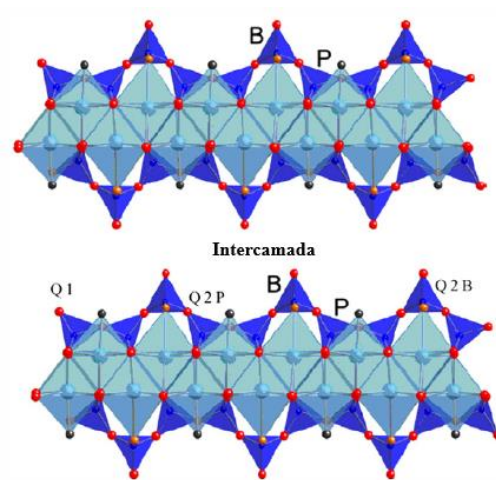


Figura 2-12: Representação esquemática da estrutura do tipo Tobermorita. B significa tetraedro de ligação, P significa tetraedro pareado. Q1 e Q2 se referem ao arranjo de um tetraedro em relação aos vizinhos. Átomos de cálcio entre as cadeias (LOTHENBACH e NONAT, 2015).

Quanto a influencia da relação Ca/Si na estrutura molecular do C-S-H, um dos parâmetros bem estudados foi o comprimento de cadeia, medido pelos resultados encontrados com técnica RMN ²⁹Si.

Diversos estudos concluíram que quanto maior a relação Ca/Si, menor o tamanho médio de cadeia, conforme mostrado na figura 2-13(a). Isso ocorre por uma diminuição na concentração de Si na solução porosa, que leva a uma eliminação parcial dos tetraedros de ligação, denotados na figura 2-13(b), enquanto os tetraedros pareados são preservados. (LOTHENBACH e NONAT, 2015).

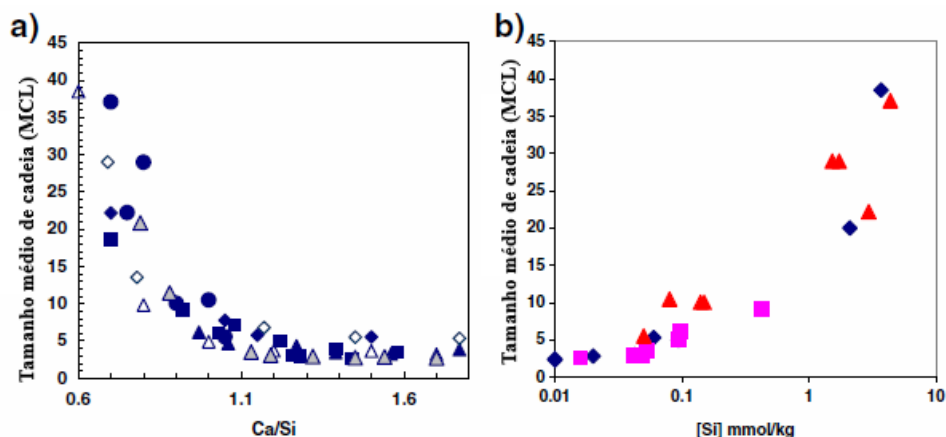


Figura 2-13: Relação entre tamanho médio de cadeia e relação Ca/Si (a) e concentração de Si na solução porosa (b) (LOTHENBACH e NONAT, 2015).

Com o uso de SCM's ricos em sílica e alumínio, como é o caso do metacaulim, a estrutura química do C-S-H muda significativamente. A relação Ca/Si cai para valores inferiores a 1,5, enquanto a relação Al/Si pode aumentar até 0,25. Devido a essa incorporação de alumínio, o C-S-H formado passa a ser denotado como C-A-S-H.

Por meio de estudos de RMN, descobriu-se que a incorporação de alumínio ocorre primariamente em substituição ao silício, na posição do tetraedro de ligação na cadeia “dreierketten”. Quando a estrutura se aproxima da Tobermorita, esse alumínio também pode se configurar em posições Q3, conectando duas cadeias “dreierketten”. A posição das incorporações é mostrada na figura 2-14 (L'HÔPITAL et al., 2015).

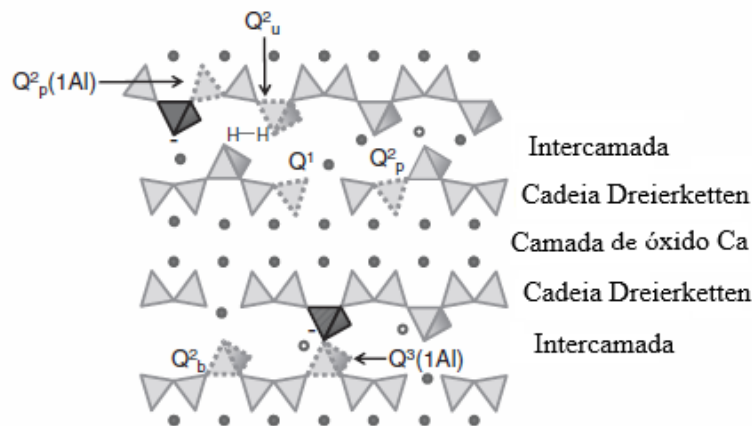


Figura 2-14: Estrutura esquemática do C-A-S-H. Tetraedro claro é de SiO_4^- e tetraedro escuro é AlO_4 (L'HOPITAL et al. 2015).

L'Hopital et al. (2015) estudaram C-(A)-S-H com relação $\text{Ca/Si} = 1,0$. A incorporação de alumínio alterou a estrutura do composto, dependendo da concentração de alumínio dissolvido. Em concentrações mais baixas de alumínio, com relação Al/Si de até 0,05, o C-(A)-S-H consegue consumir praticamente todo o alumínio disponível na solução porosa. Para relações Al/Si maiores, além do C-(A)-S-H, são formados outros minerais aluminatos, como Katoite e Stratlingite. A presença desses minerais foi observada por meio de Difração de Raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA). Os difratogramas são mostrados na figura 2-15 e a o diagrama de TGA na figura 2-16.

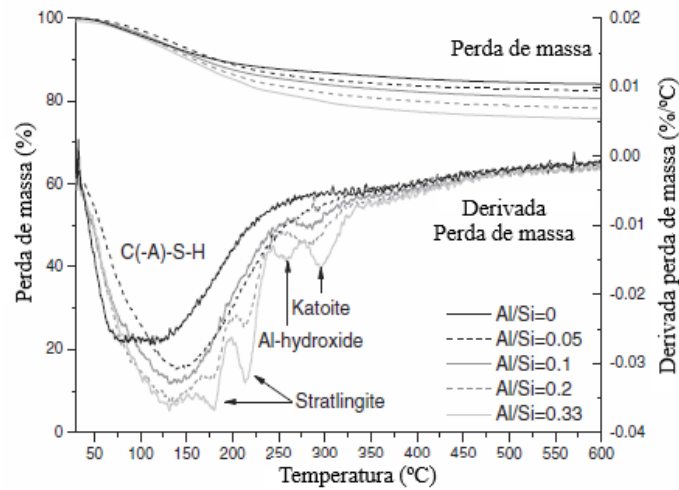


Figura 2-15: Análise de TGA para o C-A-S-H depois de tempo de equilíbrio de 182 dias, C=C-S-H, S = Stratlingite, K = Katoite (L'HOPITAL et al. 2015).

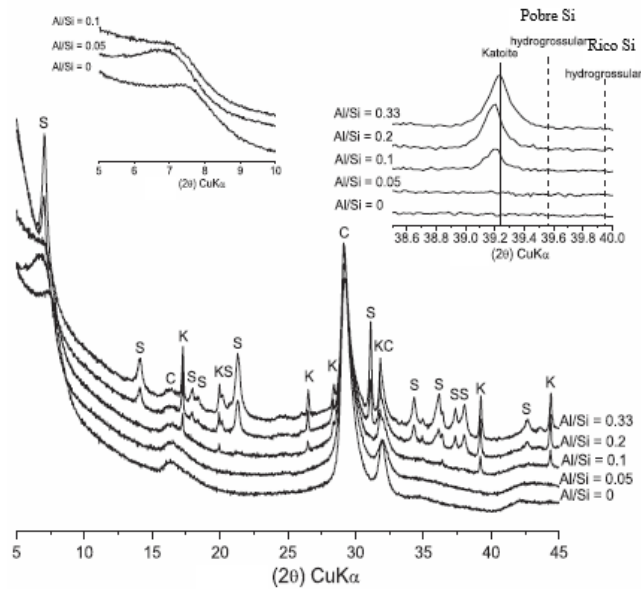


Figura 2-16: DRX do C-A-S-H depois de tempo de equilíbrio de 182 dias (L'HOPITAL et al. 2015).

A formação destes acaba limitando a relação Al/Si no C-(A)-S-H em 0,1. A figura 2-17 mostra a relação entre a relação Al/Si e a concentração molar de alumínio dissolvido na solução porosa.

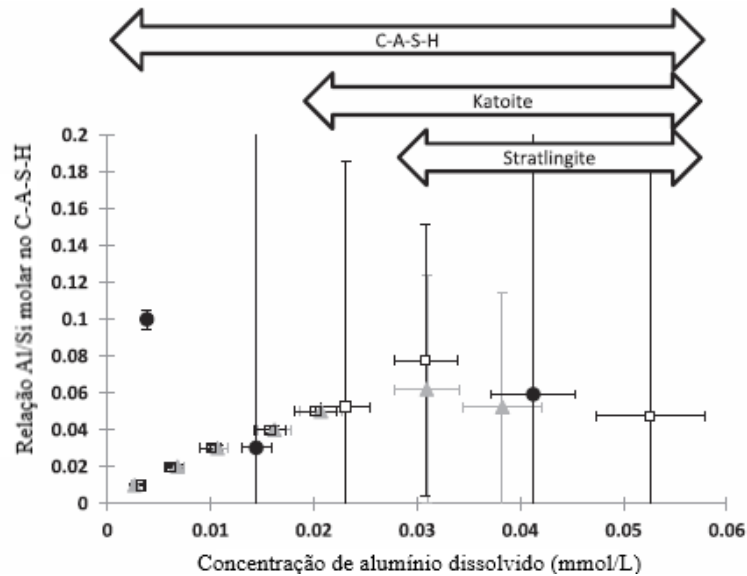


Figura 2-17: Incorporação de alumínio pelo C-S-H em função da concentração de alumínio (L'HOPITAL et al. 2015).

O trabalho por Kapeluszna et al. (2017) avaliou a influência da incorporação de alumínio para diferentes relações Ca/Si. Os autores constataram que para valores mais baixos de relação Ca/Si (1,0), a incorporação de alumínio no C-(A)-S-H é favorecida, enquanto para relações mais altas (1,7), o alumínio também é incorporado na fase AFm (Monossulfato). Essa informação é importante no contexto da hidratação de cimentos compostos com SCM's, visto que esses tem uma tendência de diminuir a relação Ca/Si no C-S-H formado, o que facilitaria a incorporação de alumínio no mesmo. Outra constatação, derivada do ensaio de DR-X, foi que quanto maior o teor de alumínio, maior é o amorfismo do gel de C-(A)-S-H formado.

Ainda nesse estudo, por meio do ensaio de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), os autores observaram picos relativos a ligações químicas características do C-(A)-S-H, além de algumas diferenças deste em relação ao C-S-H sem incorporação de alumínio. Observou-se que o aumento do teor de alumínio causa um deslocamento na curva em direção a valores de comprimento de onda menores. Na principal região, entre 1300 e 850 cm^{-1} , esse deslocamento foi de 23 cm^{-1} para as amostras com relação Ca/Si de 1,0 e 1,7. Essas mudanças podem ser explicadas pela substituição parcial de ligações Si-O-Si por ligações Si-O-Al. Os espectros para diferentes incorporações de alumínio e relação Ca/Si de 1,0 são mostrados na figura 2-18.

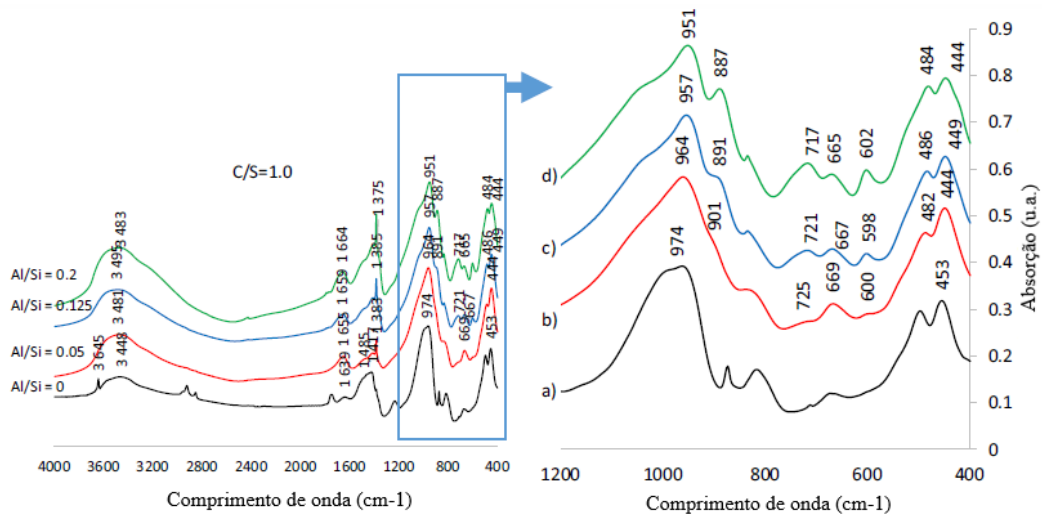


Figura 2-18: Espectros de FTIR pra géis com relação Ca/Si = 1,0 e diferentes relações Al/Si (KAPELUZNA et al. 2017).

2.3 Técnicas de análise microestrutural

Neste item são apresentadas descrições das técnicas utilizadas para análise microestrutural das pastas de cimento.

2.3.1 Termogravimetria (TG/DTG)

Termogravimetria é um tipo de análise térmica, em que se mede a massa de uma amostra submetida a regimes de variação de temperatura em função do tempo. Ao avaliar a massa perdida em função da temperatura da amostra, tem-se a curva de TG. Essa curva pode ser derivada em função da temperatura, criando a curva de DTG, que mostra a diferença de perda de massa em cada temperatura. Ao analisar essas curvas, é possível identificar eventos térmicos em uma amostra e quantificar a perda de massa desse evento. A curva de DTG permite encontrar com precisão o intervalo de temperatura para a qual um evento térmico ocorreu, enquanto a curva TG permite quantificar a perda de massa naquele intervalo.

No contexto de materiais cimentícios, o uso mais comum de termogravimetria é para a avaliação de fases hidratadas do cimento Portland. Com a técnica, é possível avaliar a desidroxilação do CH (MONTEAGUDO et al., 2014). A desidroxilação do CH é um evento que ocorre em uma faixa de temperaturas mais restrita (localizada próxima a 400°C) e com intensidade elevada de perda de massa. Desse modo, o intervalo de temperatura em que este evento ocorreu pode ser determinado com precisão para cada curva TG.

A perda de massa na região $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se dá pela decomposição da molécula em CaO e H_2O . A água é volatilizada, causando a perda de massa. Como a massa molar de todos os

componentes é conhecida, é possível utilizar essa perda de massa para calcular o teor de CH na amostra. Cada mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tem 74g e libera 1 mol de H_2O (18g). Sendo assim, o teor de CH pode ser calculado pela equação 2-4.

$$\text{Teor de CH} = 74/18 \times \text{teor de água volatizada} \quad (\text{Equação 2-4})$$

2.3.2 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica capaz de identificar diferentes tipos de ligações químicas, permitindo identificar compostos. A técnica funciona com a medição das transições entre níveis de energia vibracional das moléculas causadas pela absorção de radiação na região do infravermelho, com comprimentos de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} . (LARKIN, 2004).

Como esses níveis de variação de energia são únicos para cada molécula, o espectro na região do infravermelho fornece uma “digital” da molécula. As frequências dessas vibrações dependem da massa dos átomos, seu arranjo geométrico e a força de suas ligações químicas. Em função disso, o espectro fornece informações sobre a estrutura molecular, dinâmica e arredores da molécula (LARKIN, 2004).

No estudo de materiais cimentícios, a espectroscopia no infravermelho é utilizada para identificar algumas ligações químicas de interesse. Destacam-se a ligação O—H encontrada em 3640 cm^{-1} , identificando o CH, e as ligações Si—O—Si, Si—O—Al, encontradas no intervalo 1300-850 cm^{-1} , identificando o C-(A)-S-H. O pico desse intervalo é encontrado em 975 cm^{-1} , mas pode variar dependendo da quantidade de ligações Si—O—Al na amostra (KAPELUSZNA et al., 2017).

O objetivo primário da técnica é a identificação de compostos, porém, é possível fazer uma avaliação semiquantitativa dos espectros, comparando as curvas das amostras. A metodologia proposta por Andrade (2017) envolve o método de preparação de amostra da pastilha prensada, e necessita que sejam usadas as mesmas quantidades de amostra e de KBr, medidas com precisão. Além disso, as pastilhas devem ser prensadas com a mesma precisão e o ensaio deve ser realizado em triplicata, tomando a média dos três resultados como resultado final. Ao igualar as condições de ensaio, a intensidade da transmitância medida no ensaio pode ser utilizada como um indicador semiquantitativo.

2.3.3 Microsonda Eletrônica (EDS e WDS)

A microsonda eletrônica permite obter a composição química de um ponto em uma amostra, por meio da técnica de espectroscopia dispersiva de comprimento de onda (WDS). Em comparação ao (EDS), técnica mais usualmente utilizada em microscópios eletrônicos, o WDS é mais preciso, e tem capacidade de identificar elementos de número atômico menor (TANAKA et al.,2008).

No contexto de materiais cimentícios, uma importante aplicação dessa técnica é no estudo de hidratos do cimento Portland, principalmente o C-S-H, um composto com composição química variável. Por meio dessa técnica, é possível quantificar a presença de elementos relevantes, como Ca, Si e Al.

Para fazer as medidas de uma fase específica, é necessário primeiro identifica-la pela escala de cinza da imagem de MEV (elétrons retroespalhados). Sharma et al. (2019) fizeram um mapeamento da composição química de amostras de pasta de cimento. Por meio da composição, eles determinaram qual composto estava presente em cada ponto medido, e relacionaram esses compostos à tonalidade de cinza na imagem por meio de um histograma, mostrado na figura 2-19.

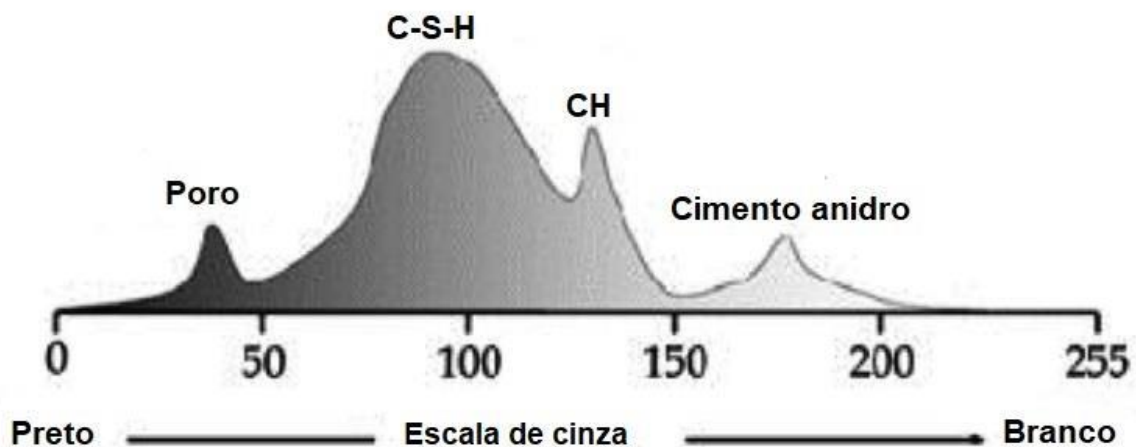


Figura 2-19: Histograma esquemático de escala de cinza para compostos de pasta de cimento hidratada em imagens de MEV – elétrons retroespalhados (SHARMA et al., 2019).

Para fazer o tratamento dos dados obtidos, deve-se avaliar a relação entre elementos, eliminando valores incoerentes pela composição química esperada do material. No caso do C-S-H, pode-se usar a relação Ca/Si para a avaliação dos dados. Existem na literatura diversos estudos com dados da distribuição da relação Ca/Si do C-S-H, mostrados na tabela 2-5.

Tabela 2-5: Intervalo de Ca/Si do C-S-H

| Autor | Intervalo de Ca/Si do C-S-H | Ca/Si Média |
|---------------------------|------------------------------------|--------------------|
| (STUCKE e MAJUMDAR, 1977) | 1,47-2,49 | 1,91 |
| (DIAMOND, 1976) | 1,54-2,57 | 1,88 |
| (WILLIAMS et al., 2002) | 1,33-1,48 | 1,43 |
| (OGAWA et al., 1980) | 2,07-2,15 | 2,12 |
| (GIRÃO et al., 2010) | 0,72-2,40 | 1,1 |

Como o C-A-S-H tem incorporação de átomos de alumínio na sua estrutura, além da relação Ca/Si, também se avalia a relação alumínio/sílica. Rossen (2014) avaliou a composição e morfologia do C-A-S-H em pastas de alita e de cimentos compostos com SCM's. A distribuição da relação Ca/Si se deu em um intervalo de 0,8-1,9 enquanto a relação Al/Si foi menor que 0,3. Vale destacar que o autor constatou que o C-A-S-H formado em pastas com metacaulim teve valores mais complicados de interpretar. Em C-A-S-H sintetizado, a relação Al/Si não superou 0,30, mas os dados obtidos com metacaulim chegaram a 0,5, conforme mostrado na figura 2-20. Pelo modelo estrutural do C-A-S-H, o autor concluiu que esse teor exageradamente alto de Al se deve a outras fases misturadas internamente com o composto, e não à entrada de Al na cadeia.

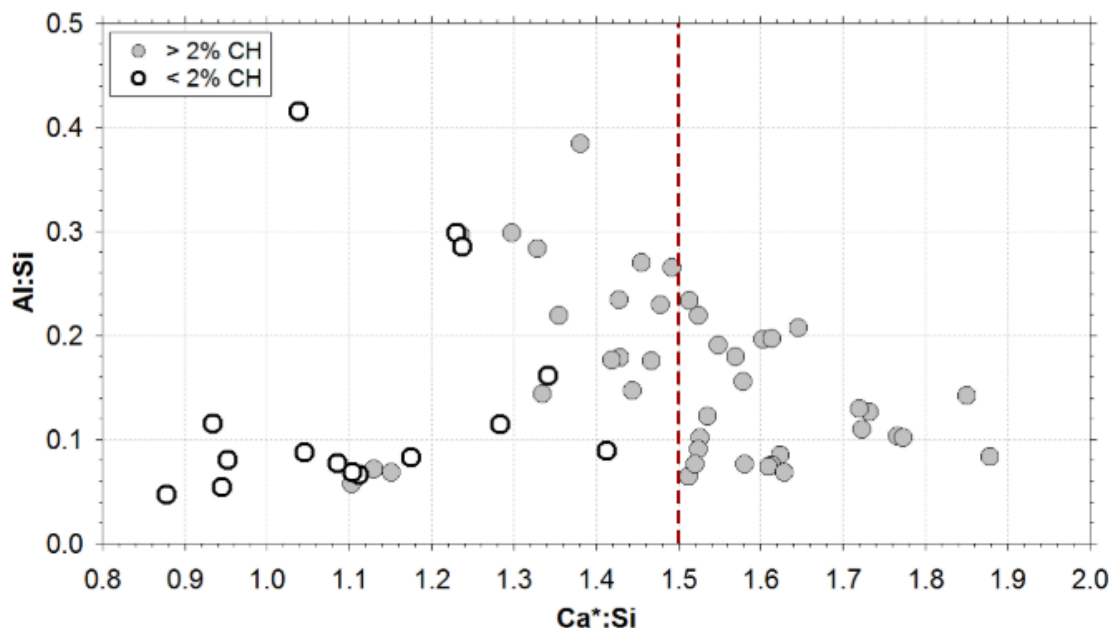


Figura 2-20: Composição do C-A-S-H em pastas de cimento com metacaulim (ROSSEN, 2014).

2.3.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{29}Si)

Essa técnica fornece espectros que, por meio de um processo de deconvolução, permitem medir a quantidade de tetraedros de SiO_4 em diferentes posicionamentos dentro do arranjo

molecular. A posição Q0 indica um tetraedro isolado, Q1 é um tetraedro ligado a apenas um tetraedro (extremidade de cadeia), Q2 é um tetraedro ligado a outros dois (meio de cadeia), enquanto Q3 e Q4 são ligados a três e quatro outros tetraedros, respectivamente.

Uma das utilizações da técnica é determinar o tamanho médio de cadeia (MCL) do C-S-H. Caso a amostra apresente apenas os grupos Q0, Q1 e Q2, o MCL para o C-S-H pode ser calculado pela equação 2-5 (RICHARDSON, 1999).

$$MCL = \frac{2}{\left(\frac{Q1}{Q1+Q2}\right)} \quad \text{(Equação 2-5)}$$

Richardson (1999) propôs que se utilizasse uma fórmula diferente de cálculo para o C-A-S-H, obtido em sua pesquisa pela hidratação de formulações com escória de alto forno. Enquanto para o C-S-H utiliza-se a equação 2-5, para o C-A-S-H, deve-se levar em conta os diferentes tipos de grupos Q2, em relação à sua ligação com o alumínio, resultando na equação 2-6. O grupo Q2 (0Al) trata-se de um tetraedro de silício ligado a outros dois tetraedros de silício, enquanto o Q2 (1Al) é um tetraedro de silício ligado a um de alumínio e a um de silício.

$$MCL = \frac{2}{\left(\frac{Q1}{Q1+Q2(0Al)+\frac{3}{2}Q2(1Al)}\right)} \quad \text{(Equação 2-6)}$$

Em outro estudo, Richardson (2014) propôs uma adaptação ao cálculo (equação 2-7) de tamanho médio de cadeia, considerando também os grupos Q3 (1Al) e Q3 (0Al). O primeiro se trata de um tetraedro de silício ligado a dois de silício e um de alumínio, enquanto o segundo se trata de um tetraedro de silício ligado a outros três tetraedros de silício. A presença desses grupos ocorre quando existe conexão entre as cadeias “dreirketten”. Nesse caso, com cadeias duplas, o MCL corresponde ao número médio de tetraedros ligados ao longo da cadeia, separados por dois espaços vazios (sem tetraedros).

$$MCL = \frac{2}{\left(\frac{Q1}{Q1+Q2(0Al)+\frac{3}{2}Q2(1Al)+Q3(0Al)+Q3(1Al)}\right)} \quad \text{(Equação 2-7)}$$

Ainda nesse estudo, o autor propôs fórmulas para o cálculo de índices que ajudam a entender a estrutura do C-(A)-S-H. O índice f representa a fração de espaços de tetraedros ocupados por Al e é calculado pela equação 2-8.

$$f = \frac{\frac{1}{2}Q2(1Al)}{\frac{3}{2}Q1+Q2(0Al)+\frac{3}{2}Q2(1Al)+Q3(0Al)+Q3(1Al)} \quad (\text{Equação 2-8})$$

É possível utilizar esse índice para estimar a relação Al/Si do C-(A)-S-H, por meio da equação 2-9.

$$\frac{Al}{Si} = \frac{\frac{1}{2}Q2(1Al)}{Q1+Q2(0Al)+Q2(1Al)+Q3(0Al)+Q3(1Al)} \quad (\text{Equação 2-9})$$

O posicionamento dos picos no espectro de RMN é dado pelo descolamento químico (ppm), conforme mostrado na figura 2-21. Os descolamentos químicos dos hidratos de diversas formulações cimentícias com SCM's, com destaque para os ricos em alumínio, foram levantados em estudos na literatura, e são mostrados na tabela 2-6.

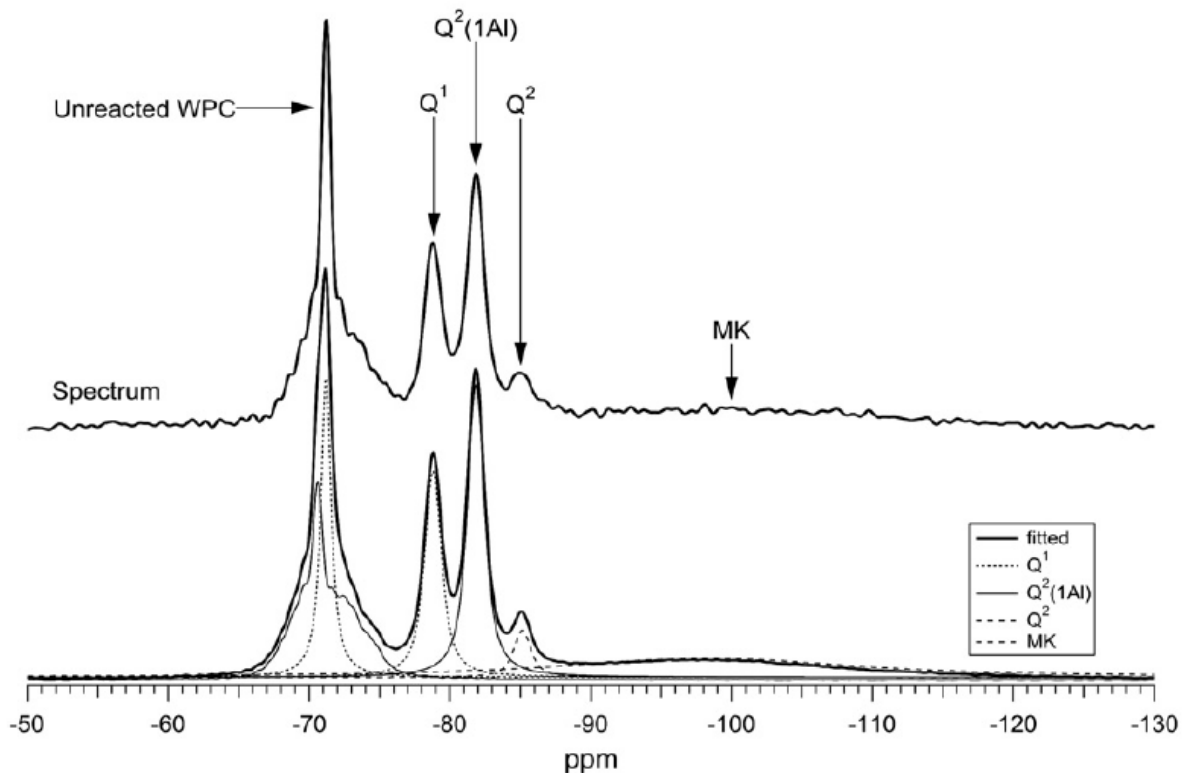


Figura 2-21: Espectros de RMN ^{29}Si para uma pasta de cimento branco com 5% de MK a 1 dia de hidratação.

Tabela 2-6: Descolamento químico dos grupos encontrados em análises de hidratos de cimento.

| Autor | Formulação cimentícia | Descolamento químico δ (ppm) | | | | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | | Q1 | Q2(1AI) | Q2(0AI) | Q3(1AI) | Q3(0AI) |
| (LOVE et al., 2007) | Cimento + Metacaulim | -78,8 | -81,8 | -85,1 | - | - |
| (RICHARDSON, 2008) | Cimento + Cinza volante | -79,1 | 81,1 | 84,6 | - | - |
| (PUERTAS et al., 2011) | Cimento + Escória | -78,5 | -82,3 | -85,5 | -88,1 | -93,4 |
| (JAMSHEER et al., 2018) | Cimento + NS + MK | -81 | -82 | -86 | - | - |
| (ANDRADE et al., 2019) | Cimento + NS + MK | -78,8 | -80,2 | -84,7 | - | - |

2.3.5 Determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant

A garrafa de Langavant é um calorímetro semi-adiabático, que permite medir a variação de temperatura de uma amostra de argamassa em relação a uma amostra de controle em função do tempo e foi utilizado em matérias cimentícios em alguns estudos (BENZERZOUR et al., 2017; EDDHAHAK et al., 2014; RÊGO et al., 2018; RIBEIRO et al., 2012). Com esses valores, é possível calcular o calor de hidratação acumulado do cimento (J/g) em cada tempo de medida e o fluxo de calor (W/g), por meio da derivada da curva acumulada de calor de hidratação (EDDHAHAK et al., 2014).

Rêgo et al. (2018) utilizou essa técnica para avaliar o aquecimento de argamassas com substituição de cimento por sílica ativa, metacaulim e nanossílica, constatando que a mistura ternária com metacaulim e nanossílica foi a que teve pico de aquecimento mais alto (37,9°C) e atingiu esse pico mais rápido que as outras argamassas. As curvas de aquecimento são mostradas na figura 2-22.

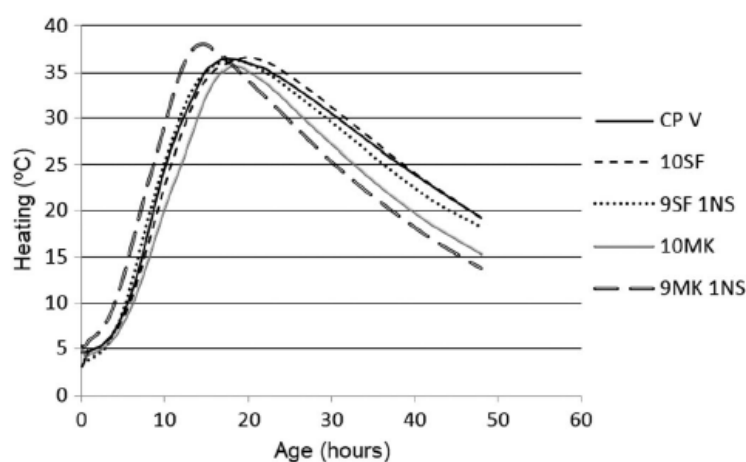


Figura 2-22: Aquecimento das amostras (RÊGO et al., 2018).

Eddhahak et al. (2014) estudou “phase change materials” incorporados ao cimento Portland, e avaliou o fluxo de calor das amostras por meio de uma curva derivada do gráfico de calor de hidratação do cimento, mostrada na figura 2-23.

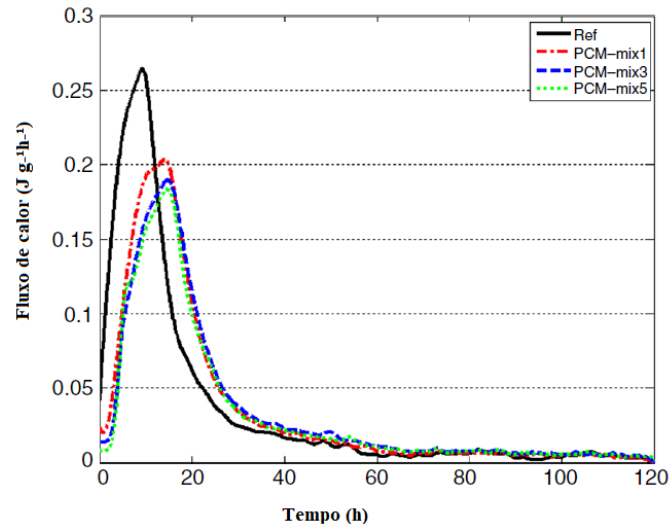


Figura 2-23: Fluxo de calor de amostras de cimento (EDDHAAK et al., 2014).

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste item são apresentados os materiais utilizados na pesquisa, as três fases do programa experimental, a descrição e metodologia de cada ensaio realizado, além da classificação das variáveis da pesquisa. O programa experimental é resumido no organograma mostrado na figura 3-1.

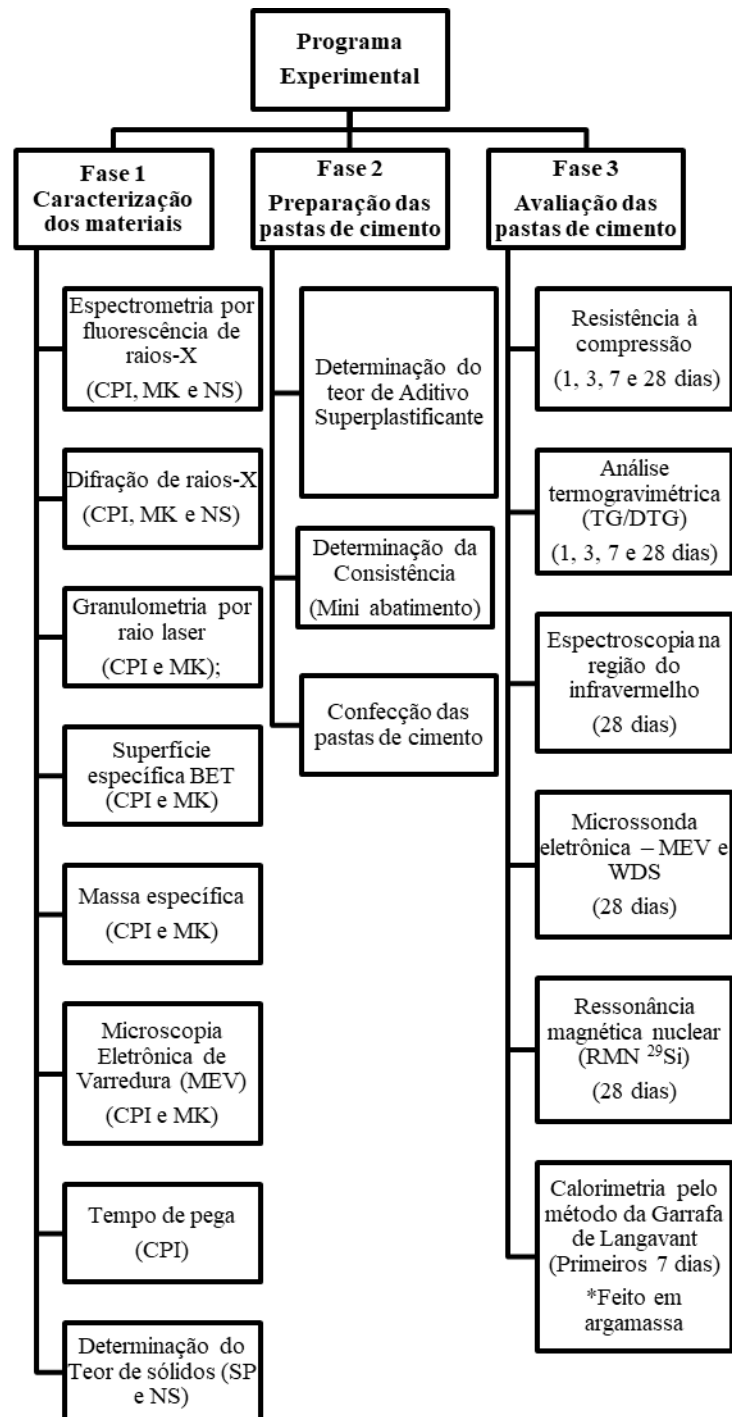


Figura 3-1: Organograma do programa experimental.

3.1 Materiais

Para a realização deste programa experimental, foram utilizados os seguintes materiais:

- Cimento CPI - 40 (CPI) produzido pelo grupo Votorantim Cimentos;
- Nanossílica coloidal: nanossílica em suspensão com 30% de concentração de nano partículas de SiO₂ (NS), produzido pela AkzoNobel;
- Metacaulim HP Ultra, produzido pela Metacaulim do Brasil (MK);
- Aditivo Superplastificante Visconcrete 6900, produzido pela Sika (SP).

Foi escolhido utilizar o cimento CPI pela ausência de outros materiais misturados ao cimento, que dificultariam a análise dos efeitos de metacaulim e nanossílica nas pastas.

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Fase 1: Caracterização dos materiais

Esta etapa tem como objetivo a caracterização dos materiais utilizados nesta pesquisa, fornecendo informações fundamentais para analisar os resultados e permitir comparações com outros estudos. A seguir apresentam-se os ensaios de caracterização realizados:

- Espectrometria por fluorescência de raios-X;
- Difração de raios-X;
- Granulometria por raio laser (Apenas em Cimento CPI e Metacaulim);
- Superfície específica BET (Apenas em Cimento CPI e Metacaulim);
- Massa específica (Apenas em Cimento CPI e Metacaulim);
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Apenas Cimento CPI e Metacaulim);
- Tempo de pega (Apenas no Cimento CPI);
- Determinação do Teor de sólidos (Aditivo Superplastificante e Nanossílica).

3.2.1.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

A espectroscopia por fluorescência de raios-X fornece a composição química de uma amostra, sendo fundamental para a caracterização dos materiais. Foi realizada no Cimento CPI, no Metacaulim e na Nanossílica. O ensaio foi realizado no Laboratório de Geocronologia do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, no equipamento EDX-720 Shimadzu. A nanossílica coloidal foi seca ao ar livre por 72 horas antes da realização do ensaio, e a perda ao fogo foi realizada nos três materiais de acordo com a ABNT NM 18 (2012).

3.2.1.2 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X permite identificar as fases cristalinas de uma amostra e avaliar o amorfismo desta. O ensaio foi utilizado na fase 1 para complementar as informações sobre a composição do cimento Portland e para avaliar o amorfismo e compostos presentes nos SCM's.

O ensaio foi realizado no Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (IG/UnB), em um difratômetro BRUKER D8 Advance. Os parâmetros do ensaio são voltagem de 40 kV e amperagem de 40 mA, em sistema $\theta/2\theta$, com velocidade de varredura de 1,2°/minuto, de 5° a 60° em 2θ . A fonte de energia é um filamento de tungstênio (cátodo) e o tubo de raios-X foi de cobre (ânodo), cujos comprimentos de onda são $K\alpha$ 1,5406 Å e $K\beta$ 1,3922 Å.

3.2.1.3 Granulometria por Raio Laser

A granulometria por raio laser tem como resultado a distribuição granulométrica de amostras em pó e foi utilizada na fase 1 para caracterizar o cimento CPI e o Metacaulim. Tal informação é necessária para facilitar a comparação com outros resultados, visto que o tamanho de partícula influencia na reatividade tanto do cimento quanto dos SCM's. Esse ensaio foi feito no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LACER/UFRGS). Foi utilizado o equipamento Cilas Particle Size 1180, capaz de fornecer a distribuição granulométrica de partículas entre 0,04 μ m e 2.500 μ m de dimensão. O meio dispersante foi o álcool (99,8%).

3.2.1.4 Superfície Específica BET

A superfície específica BET permite determinar a superfície específica de materiais muito finos, com partículas menores do que as de cimento, sendo o procedimento mais adequado para o metacaulim. Foi utilizado para avaliar cimento CPI e metacaulim, complementando a caracterização física desses materiais. O ensaio foi realizado Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LACER/UFRGS) seguindo os procedimentos previstos na ASTM C1069 (2014), utilizando o equipamento Nova Station A. O gás utilizado foi o Nitrogênio, a temperatura foi mantida em 77,350K e a análise teve duração de 33 minutos.

3.2.1.5 Massa Específica

O ensaio de massa específica foi realizado no Laboratório de Geotecnia da Universidade de Brasília, utilizando o equipamento Pentapyc 5200c – Automatic Density Analyzer, fabricado pela Quantachrome Instruments. Os materiais ensaiados, Cimento CPI e Metacaulim, foram secos em estufa a 100°C por 24 horas antes da realização do ensaio, visto que umidade adsorvida ao pó prejudica a leitura do equipamento. A temperatura ambiente foi mantida constante, em 24°C.

3.2.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O ensaio de MEV forneceu imagens em escala aumentada, permitindo observar a morfologia e tamanho de partícula do Metacaulim e do Cimento CPI na fase 1. O ensaio foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do IG/UnB. Os materiais em pó foram fixados em stubs metálicos por meio de uma fita adesiva de carbono. Por fim, as amostras foram metalizadas no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, utilizando carbono como elemento condutor.

3.2.1.7 Tempo de pega

Os ensaios de determinação do tempo de início e fim de pega, regidos pela ABNT NBR 16607 (2017), foram realizados para o Cimento CPI no LEM/UnB.

3.2.1.8 Determinação do teor de sólidos

A determinação do teor de sólidos foi realizada para o aditivo superplastificante e para a nanossílica coloidal, seguindo a ABNT NBR 10908 (2008), no LEM/UnB. Os valores encontrados foram utilizados para ajustar a quantidade de água nos traços.

3.2.2 Fase 2: Preparação das pastas de cimento

Com objetivo de avaliar a influência nas pastas da substituição de metacaulim por teores de nanossílica, foram confeccionadas 6 pastas de cimento Portland com relação a/agl = 0,40, descritas a seguir:

- 100% Cimento CPI (REF);
- 99% CPI + 1%NS (1NS);
- 97,5% CPI + 2,5%NS (2,5NS).
- 85% CPI + 15% metacaulim (15MK);

- 85% CPI + 14%MK + 1%NS (14MK 1NS);
- 85% CPI + 12,5% MK +2,5% NS (12,5MK 2,5NS).

A escolha desses valores de substituição foi feita com base em dados de pesquisas anteriores e limitações dos materiais utilizados neste trabalho. O teor de substituição do Metacaulim da pasta 15MK foi adotado com base nos resultados de Andrade (2017), que constatou que em sua pesquisa que este era o teor ideal para ganho de resistência. Como um dos objetivos da pesquisa é avaliar a influência que a nanossílica tem em cimentos compostos com metacaulim, foram adotadas duas misturas ternárias (14MK1NS e 12,5MK2,5NS). Os teores de NS, a priori, seriam os mesmos avaliados por Andrade et al. (2018), de 1 e 3%. No entanto, ao avaliar o teor de aditivo superplastificante necessário para manter a consistência para as pastas, constatou-se que uma mistura ternária com 3% de NS exigiria um teor de superplastificante de 2,00% (em relação à massa do cimento), superando os 1,80% sugeridos como máximo pelo fabricante. Sendo assim, foi adotado um valor de 2,5% de substituição de MK por NS. Por fim, as pastas 1NS e 2,5NS foram adotadas para comparar a influência de teores iguais de nanossílica em cimentos com e sem metacaulim.

Toda a preparação das amostras e paralisação da hidratação das pastas foi realizada no Laboratório de ensaios de materiais (LEM) da UnB (Universidade de Brasília). O preparo das pastas foi feito em sala climatizada com temperatura de 23 ± 1 °C. A sequência de mistura foi realizada na seguinte ordem: primeiramente, foi colocada na cuba a mistura de água/superplastificante/nanossílica coloidal, em seguida, foi acrescentada a mistura cimento/aditivo e por fim, a pasta foi homogeneizada em misturador laboratorial durante 1 minuto na velocidade lenta e 1 minuto e meio na velocidade rápida do equipamento. Os quantitativos de material utilizados na mistura são mostrados na tabela 3-1. Vale destacar que a massa utilizada de NS coloidal foi calculada com base no teor de sólidos desse material (30%) e o teor de NS sólido (1 ou 2,5% em relação à massa do cimento) utilizado nas pastas.

Tabela 3-1: Quantitativo de material para a moldagem de 8 corpos de prova de pasta.

| PASTA | MATERIAL (g) | | | | |
|--------------|--------------|-----|-------------------------|-------|--------|
| | CPI | MK | NS coloidal (NS sólido) | SP | Água |
| REF | 2400 | 0 | 0 (0) | 4,11 | 957,83 |
| 1NS | 2376 | 0 | 80 (24) | 14,40 | 896,34 |
| 2,5NS | 2340 | 0 | 200 (60) | 31,20 | 803,15 |
| 15MK | 2040 | 360 | 0 (0) | 16,57 | 951,20 |
| 14MK 1NS | 2040 | 336 | 80 (24) | 26,40 | 889,94 |
| 12,5MK 2,5NS | 2040 | 300 | 200 (60) | 42,48 | 797,06 |

Para fixação da consistência das pastas foi utilizado o ensaio de mini abatimento, baseado na técnica de Kantro (1980), que permite a comparação entre a consistência das pastas frescas de diferentes formulações. Para realização do ensaio, utiliza-se um dispositivo de mini slump. Fixou-se a relação a/c em 0,40 nas pastas e acrescentam-se teores adequados de aditivo superplastificante à base de policarboxilato, no intuito de manter a mesma consistência para todas as pastas. A consistência das pastas foi medida através do ensaio de mini abatimento repetido três vezes para cada formulação, conforme mostrado na figura 3-2. Foi optado por trabalhar com a consistência média das pastas de 94 ± 4 mm. Esta consistência é considerada a mais favorável para os processos de mistura e moldagem (KANTRO, 1980). O teor de água foi então ajustado de acordo com o teor de água do superplastificante e da nanossílica coloidal.

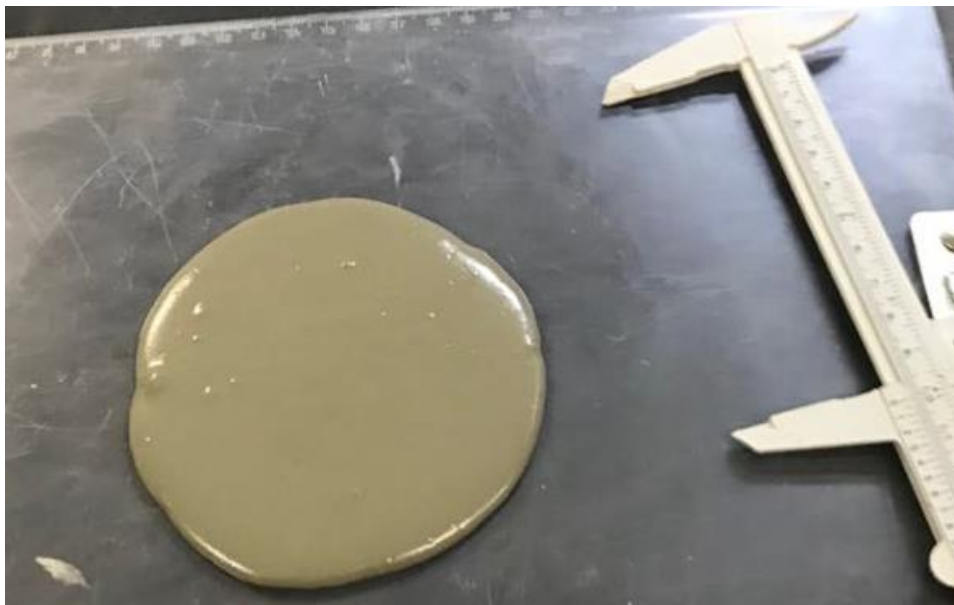


Figura 3-2: Ensaio de Mini Abatimento.

Depois da verificação da consistência, os corpos de prova 50 x 100mm foram moldados e colocados em cura úmida por 24 horas. Neste período, para impedir mudanças na relação a/c, a parte aberta das formas foi vedada com placas de vidro. Em seguida, os corpos de prova foram desmoldados e submetidos à cura submersa até a realização dos ensaios mecânicos aos 1, 3, 7, e 28 dias.

3.2.3 Fase 3: Avaliação das pastas de cimento

Para a avaliação da microestrutura das pastas, foram realizados os seguintes ensaios nas idades especificadas:

- Resistência à compressão (1, 3, 7 e 28 dias);
- Análise térmica (TG/DTG) (1, 3, 7 e 28 dias);
- Espectroscopia na região do infravermelho (28 dias);
- Microsonda eletrônica – MEV e WDS (28 dias);
- Ressonância magnética nuclear (RMN ²⁹Si) (28 dias);
- Calorimetria pelo método da Garrafa de Langavant (Primeiros 7 dias).

O estudo em diferentes idades exige o processo de paralisação da hidratação, que foi feito de acordo com a seguinte metodologia, adaptada de Scrivener et al. (2016). Após realização do ensaio de resistência à compressão, fragmentos da parte interna são separados. A paralisação da hidratação das pastas de cimento é feita imergindo-as em isopropanol durante 24 horas e secagem em estufa a 40 ± 1 °C durante 6 horas. Por fim, as amostras foram acondicionadas em recipientes com sílica gel e cal sodada.

As amostras para análise na microsonda foram obtidas de um corpo de prova não ensaiado. Os corpos de prova cilíndricos foram cortados utilizando uma máquina de corte com disco diamantado. Os discos com aproximadamente 2mm de espessura foram obtidos do centro da amostra e então submetidos ao mesmo processo de paralisação da hidratação. Depois desse processo, os discos foram talhados com uma espátula metálica, obtendo amostras com espessura de 2mm e largura/comprimento inferiores a 1cm.

3.2.3.1 Resistência à compressão

A resistência à compressão é parâmetro fundamental de comparação, sendo ainda o requisito mais utilizado na escolha de materiais cimentícios. O ensaio de resistência à compressão baseia-se na norma NBR 7215/1997, porém foi realizado com 3 corpos de prova cilíndricos de 50 x 100 mm para cada idade: 1, 3, 7, e 28 dias. Logo após a cura e antes de serem rompidos, os corpos de prova cilíndricos foram retificados em máquina de corte com disco diamantado. O ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaio de Materiais (LEM) de UnB.

Os resultados encontrados foram analisados estatisticamente com o software Statistica 10, para identificar relações entre os teores de materiais utilizados nas formulações cimentícias e a resistência à compressão. Esse estudo contempla estatística descritiva, análise de variância (ANOVA) e o Teste de Duncan. O ANOVA foi realizado para verificar a significância da composição das pastas na resistência à compressão. A significância pode ser concluída pelo p-valor. Para um dado nível de confiança (adotado como 0,05 no presente trabalho), a diferença

entre os dois grupos é significativa se o p-valor obtido é inferior ao nível de confiança. O teste de Duncan foi realizado para determinar os grupos homogêneos, considerando o mesmo nível de confiança (0,05).

3.2.3.2 Análise Térmica (TG/DTG)

A análise térmica foi utilizada para avaliar o teor de CH presente nas pastas. As amostras foram obtidas a partir dos fragmentos de pasta com hidratação paralisada, conforme descrito no item 3.2.3. Esses fragmentos foram moídos com auxílio de almofariz de ágata em data próxima à realização do ensaio. Para padronizar a dimensão das partículas, o material moído foi peneirado utilizando a peneira de 88 μ m. O material retido foi recolocado no almofariz, repetindo a moagem. Esse processo foi repetido até que não houve material retido.

O ensaio de TG/DTG foi realizado no Laboratório de Análise Instrumental da Universidade de Brasília, campus Gama. Os parâmetros de ensaio são: massa inicial de amostra de 10 \pm 1mg, faixa de temperatura analisada foi de 50 a 1000°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de N₂ com fluxo de 100 mL/min e cadinho de platina. Utilizou-se a função Dual Sample do equipamento, que permitiu a realização do ensaio com duas amostras ao mesmo tempo.

3.2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia por infravermelho foi utilizada para analisar as fases presentes nas pastas hidratadas aos 28 dias, complementando de forma semi-quantitativa a análise dos teores de C-S-H e de CH. As amostras foram moídas seguindo o mesmo procedimento descrito no item 3.2.3.2 e misturadas com KBr puro na proporção de 1:100, para formar pastilhas de 13mm de diâmetro, prensadas com prensa manual. Para garantir o caráter semi-quantitativo do ensaio, foi utilizada a mesma massa de material para todas as amostras, medida com precisão, a pressão aplicada para formar a pastilha também foi a mesma e o ensaio foi realizado em triplicata, tomando a média das medidas como resultado final, seguindo a metodologia descrita por Andrade (2017). Foi analisada uma faixa de comprimentos de onda entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹, região do infravermelho. O equipamento utilizado foi o PerkinElmer FT - IR Spectrometer, Frontier, ligado a um computador. Os dados são gerados pelo software WinFIRST-FTIR. Foram realizadas três determinações para cada amostra e o resultado adotado foi a média dos três.

3.2.3.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ²⁹Si)

A ressonância magnética nuclear, realizada no estado sólido ²⁹Si, forneceu dados que permitiram uma análise do posicionamento de tetraedros de SiO₄ nas cadeias de C-S-H. O ensaio foi realizado aos 28 dias nas pastas, utilizando um equipamento Magneto Ascend 600 Console Avance III HD, da marca Bruker, localizando no Instituto de Química da UnB. As amostras utilizadas foram de material em pó, obtido com o mesmo procedimento descrito no item 3.3.3.2.

O ensaio foi realizado com operação em campo magnético de 14T, aproximadamente, e o equipamento contou com sonda de 4,0mm CP MAS H/X. Foi utilizada uma frequência de 10kHz, com 4,25µs de duração dos pulsos, intervalo de pulsos de 10s e um mínimo de 1024 pontos para a obtenção de cada espectro. Como padrão interno, foi utilizado o tetrametilsilano (TMS).

Os dados obtidos foram analisados com utilização de três softwares. O software ACD/SpecManager foi utilizado para abrir o arquivo com extensão “.fid”, realizar um tratamento de dados e gerar um arquivo no formato “.spc”. Este arquivo foi então aberto no software OPUS, utilizado para recortar a região de interesse da análise (entre 60 e 100ppm) e ajustar a linha de base do espectro. Por fim, o software OMNIC foi utilizado para deconvoluir os espectros, utilizando uma função Gaussiana/Lorentziana.

3.2.3.5 Microsonda Eletrônica (EDS e WDS)

As amostras utilizadas no ensaio foram preparadas a partir dos pedaços cortados descritos no item 3.2.3. Essas amostras foram embutidas em resina poliéster insaturada com 2% de catalisador à base de peróxido de MEK. Como molde, foi utilizada uma seção cortada de cano de PVC de 25mm, com aproximadamente 10mm de espessura. Após a secagem da resina, as amostras foram lixadas e polidas em uma lixadeira polimotriz motorizada, da marca Pantec, modelo Polipan U. Foram utilizadas as lixas nº 120, 220, 320, 600, 1500, 2000 e pano de polimento com pasta de diamante 3µm. Essa etapa foi realizada no Laboratório de Materiais e Metalurgia da Universidade de Brasília. Antes da realização do ensaio, a amostra foi metalizada com carbono como elemento condutor. A figura 3-3 mostra uma amostra depois de todo o processo de preparação.

O equipamento de microsonda utilizado foi o Electron Probe Microanalyzer (EPMA) da marca JEOL, modelo JXA 8230. O equipamento possui cinco espectrômetros, opera em

voltagem de aceleração 15kV, com corrente do feixe de elétrons 10 nA, diâmetro do feixe de elétrons de 5 μm , tempo de contagem no pico do elemento de 10 segundos, tempo de contagem no background de 5 segundos. O ensaio foi realizado no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da UnB.



Figura 3-3: Amostra preparada para o ensaio de Microsonda Eletrônica.

O ensaio foi utilizado tanto para obter imagens das pastas hidratadas aos 28 dias, quanto para obter a composição química do C-S-H com análises pontuais quantitativas (WDS). Nas imagens obtidas, os compostos foram identificados por meio dos espectros de EDS retirados pontualmente. Depois de identificar o tom de cinza referente ao C-S-H em cada amostra, o WDS foi utilizado para obter a composição de 50 pontos espalhados na amostra com tom de cinza similar, para definir a composição química do C-S-H em cada pasta.

O equipamento fornece a composição química em massa de óxidos, porém, o cálculo de relações entre elementos (Ca/Si, Al/Si) é feito utilizando valores molares de cada elemento. Portanto, os dados obtidos em óxidos foram convertidos em Mol de elemento, multiplicando o teor de cada óxido pelos fatores de conversão apresentados na tabela 3-2. Esses fatores de conversão são determinados com base na massa molar de cada elemento em relação a massa molar total do óxido.

Tabela 3-2 Fator de conversão de óxidos para elementos

| Óxido | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | K ₂ O | FeO |
|--------------------|-------------------|--------|--------------------------------|------------------|--------|------------------|---------|
| Fator de conversão | 0,74186 | 0,6031 | 0,52925 | 0,46744 | 0,7147 | 0,83016 | 0,77731 |

Com os teores de cada elemento, foram calculadas as relações Ca/Si e Al/Si. Essas relações foram utilizadas para confirmar a identificação do C-S-H. Os dados foram submetidos à análise estatística por meio de estatística descritiva, ANOVA e Teste de Duncan.

3.2.3.6 Determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant

A garrafa de Langavant é um calorímetro semi-adiabático e foi utilizada para determinar o calor de hidratação do cimento até 165 horas de hidratação (7 dias). O ensaio foi feito seguindo a ABNT NBR 12006/1990, mas, os dados foram coletados automaticamente por um software ligado ao equipamento.

Neste ensaio, a norma prevê a utilização de amostras de argamassa, compostas de 360g de cimento, 1080g de areia normal brasileira (ABNT NBR 7214/2015) e 180g de água. Para fazer análises compatíveis com as pastas estudadas, esse traço foi adaptado, substituindo a massa prevista de cimento pelas proporções de CPI, Nanossílica e Metacaulim descritas no item 3.2.2. Além disso, a massa de água foi ajustada pelo teor de água da Nanossílica coloidal, obtido no ensaio de determinação do teor de sólidos. Os traços utilizados são mostrados na tabela 3-3.

Tabela 3-3: Composição das argamassas utilizadas no ensaio da garrafa de Langavant.

| Argamassa | Massa (g) | | | | |
|--------------|-----------|------|------|-------|--------|
| | CPI | MK | NS | Água | Areia |
| REF | 360,0 | 0,0 | 0,0 | 180,0 | 1080,0 |
| 1NS | 356,4 | 0,0 | 12,0 | 171,6 | 1080,0 |
| 2,5NS | 351,0 | 0,0 | 30,0 | 159,0 | 1080,0 |
| 15MK | 306,0 | 54,0 | 0,0 | 180,0 | 1080,0 |
| 14MK 1NS | 306,0 | 50,4 | 12,0 | 171,6 | 1080,0 |
| 12,5MK 2,5NS | 306,0 | 45,0 | 30,0 | 159,0 | 1080,0 |

3.3 Classificação das variáveis da pesquisa

Nessa pesquisa, foram avaliadas as propriedades das pastas de cimento com substituições por meio da manipulação de variáveis. Essas variáveis são definidas, por Marconi e Lakatos (2013) como dependentes e independentes. As variáveis independentes foram aquelas manipuladas na pesquisa, enquanto as variáveis dependentes foram descobertas.

No presente trabalho, existem análises feitas com manipulação de variáveis independentes e observação de variáveis dependentes, e análises feitas fixando variáveis dependentes e determinando as variáveis independentes por tentativa e erro. Tais análises são apresentadas a seguir.

O teor de superplastificante (variável independente) utilizado nas formulações é determinado na base da tentativa e erro, considerando um índice constante para a pesquisa (relação a/agl) e

adotando um valor para uma variável dependente (consistência no ensaio de mini abatimento).

As propriedades das pastas são avaliadas manipulando variáveis independentes (teores de substituição de cimento nos traços), com outras variáveis independentes fixadas (teor de superplastificante e relação a/c) e analisando variáveis dependentes (resultados dos ensaios). Por esse viés, existem três linhas de análise dos resultados. A primeira é uma comparação geral dos traços contendo substituições com a referência. A segunda é uma comparação dos traços que contém os mesmos teores de nanossílica (1NS com 14 MK1NS e 2,5NS com 12,5MK2,5NS). Por fim, se comparam as que possuem o mesmo teor de substituição de 15% (15MK com 14 MK 1NS e 12,5MK 2,5NS). As relações entre as variáveis são mostradas na tabela 3-4.

Tabela 3-4: Variáveis dependentes e independentes na análise das pastas.

| Variáveis independentes | | | | Variáveis Dependentes | |
|-------------------------|---------------|---------------|-------------|-----------------------|---|
| | Teor CPI (%) | Teor NS (%) | Teor MK (%) | | |
| Análise 1 | não fixado | não fixado | não fixado | | Resistência à compressão |
| REF | 100 | 0 | 0 | | Teor de CH (Análise Termogravimétrica TG/DTG) |
| 1NS | 99 | 1 | 0 | | Teor de C-S-H (Espectroscopia no Infravermelho) |
| 2,5NS | 97,5 | 2,5 | 0 | | Tamanho de Cadeia do C-S-H (²⁹ Si RMN) |
| 15MK | 85 | 0 | 15 | | Composição química do C-S-H (WDS - Microsonda Eletrônica) |
| 14MK1NS | 85 | 1 | 14 | | Calor de Hidratação (Método da garrafa de Langavant) |
| 12,5MK2,5NS | 85 | 2,5 | 12,5 | | Morfologia da Microestrutura (Imagens de MEV - Microsonda Eletrônica) |
| Análise 2 (a) | não fixado | fixado | não fixado | | |
| 1NS | 99 | 1 | 0 | | |
| 14MK1NS | 85 | 1 | 14 | | |
| Análise 2(b) | não fixado | fixado | não fixado | | |
| 2,5NS | 97,5 | 2,5 | 0 | | |
| 12,5MK2,5NS | 85 | 2,5 | 12,5 | | |
| Análise 3 | Fixado | não fixado | não fixado | | |
| 15MK | 85 | 0 | 15 | | |
| 14MK1NS | 85 | 1 | 14 | | |
| 12,5MK2,5NS | 85 | 2,5 | 12,5 | | |

4 RESULTADOS E ANÁLISES

Neste item, são apresentados os resultados da caracterização dos materiais, teor de aditivo superplastificante necessário para manter a consistência, resistência à compressão das pastas e microestrutura das pastas.

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Cimento Portland

A tabela 4-1 mostra os resultados de caracterização obtidos nos ensaios de tempo de pega, massa específica, granulometria por raio laser e espectroscopia por fluorescência de raios-X para o cimento CPI.

Tabela 4-1: Resultados de caracterização do Cimento Portland CPI.

| Propriedade | | Resultado | Limites |
|--|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Massa específica (g/cm ³) | | 3,32 | - |
| Diâmetro (µm) | D10 | 2,19 | - |
| | D50 | 20,17 | - |
| | D90 | 42,6 | - |
| | Médio | 21,65 | - |
| Área específica B.E.T. (m ² /g) | | 2,860 | - |
| Tempo de início de pega (min) | | 192 | ≥ 60 min (ABNT NBR 16697:2018) |
| Tempo de fim de pega (min) | | 264 | ≤ 600 min (ABNT NBR 16697:2018) |
| Composição química (%) | SiO ₂ | 19,31 | - |
| | Al ₂ O ₃ | 4,42 | - |
| | MgO | 5,32 | ≤ 6,5% (ABNT NBR 16697:2018) |
| | Fe ₂ O ₃ | 3,46 | - |
| | CaO | 60,68 | - |
| | Na ₂ O | 0,23 | - |
| | K ₂ O | 0,54 | - |
| | TiO ₂ | 0,29 | - |
| | MnO | 0,05 | - |
| | SO ₃ | 3,07 | ≤ 4,5% (ABNT NBR 16697:2018) |
| | Outros | 0,139 | - |
| LOI | 2,50 | ≤ 4,5% (ABNT NBR 16697:2018) | |

Quanto à composição química, o cimento possui 60,68% de óxido de cálcio e 19,31% de dióxido de silício, valores esperados de acordo com a literatura. Além disso, os teores de MgO, SO₃ e perda ao fogo (LOI) ficaram dentro dos limites de norma. Os diâmetros característicos da amostra são mostrados na tabela 4-1, e a distribuição granulométrica é mostrada na figura 4-1.

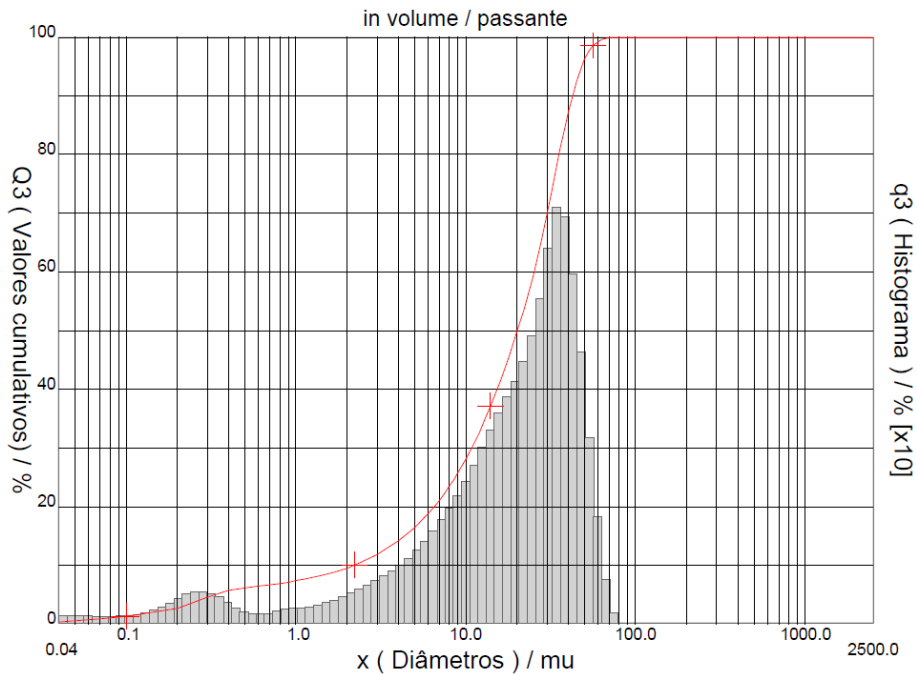


Figura 4-1: Distribuição granulométrica do cimento Portland CPI.

O ensaio de Difração de raios-X teve como resultado o difratograma apresentado na figura 4-2. Foram detectados cristais de alita (C_3S) e belita (C_2S).

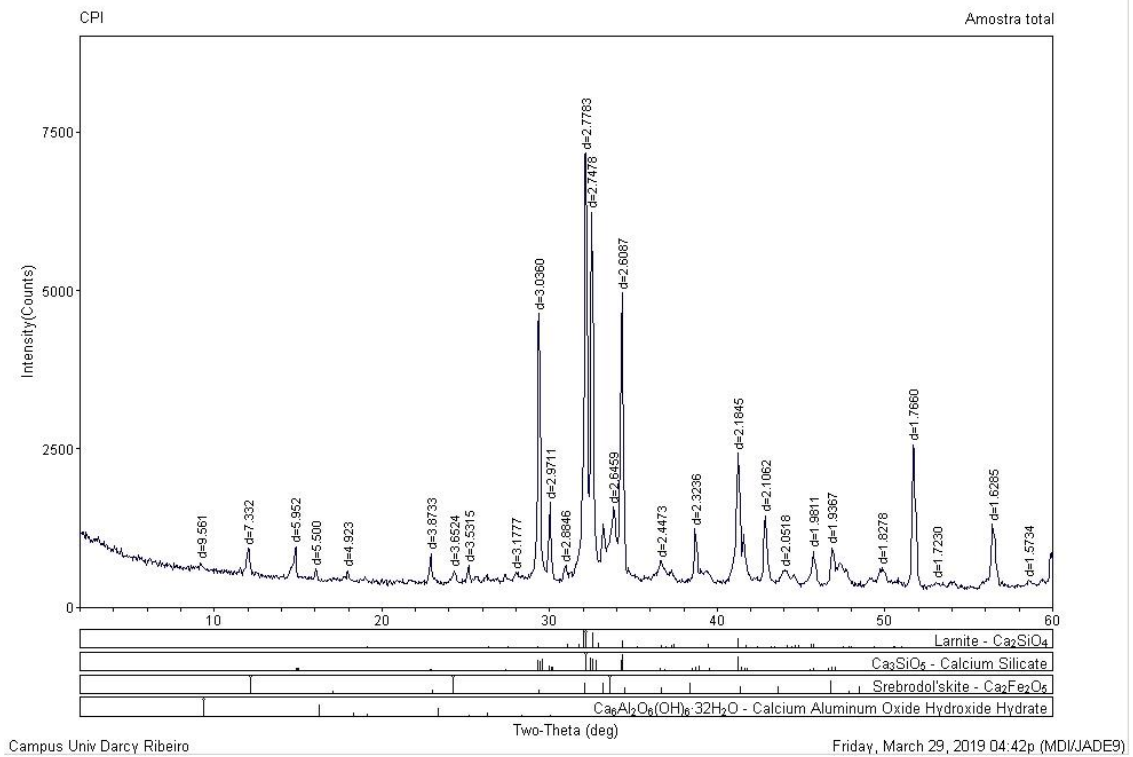


Figura 4-2: Difratograma do Cimento CPI.

Por fim, realizou-se também o ensaio de MEV, obtendo imagens ampliadas do CPI em pó. Uma dessas imagens é apresentada na figura 4-3. A ordem de grandeza dos diâmetros de

partícula foi coerente com o resultado de granulometria por raio laser. Porém, observa-se na imagem que ocorreu aglomeração de grãos de cimento.

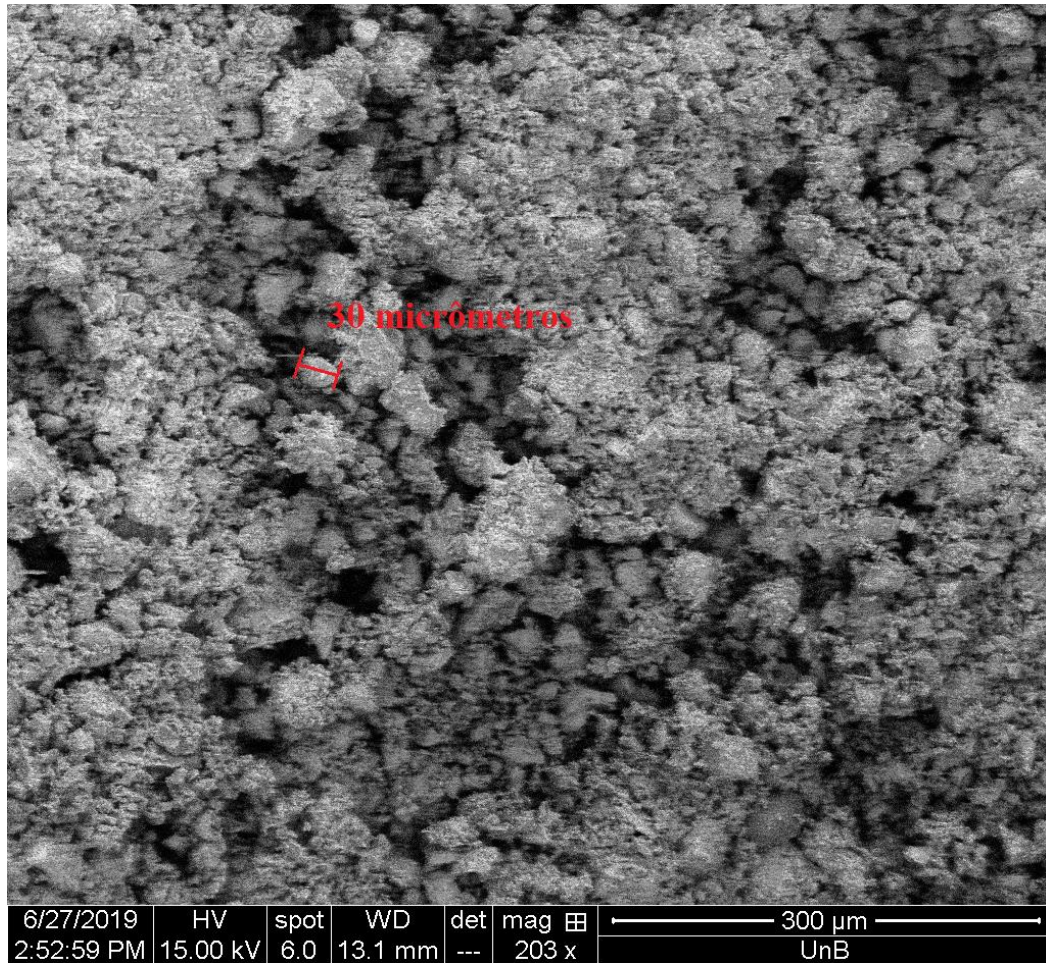


Figura 4-3: Imagem de MEV do cimento CPI.

4.1.2 Metacaulim

A tabela 4-2 mostra os resultados de caracterização obtidos nos ensaios de massa específica, granulometria por raio laser, espectroscopia por fluorescência de raios-X e superfície específica BET para o Metacaulim.

Quanto à composição química, destacam-se os teores de SiO_2 e Al_2O_3 , que ficaram dentro dos limites de norma e somaram 88,6% do total da amostra. Vale destacar, no entanto, que este metacaulim possui um teor relativamente alto de impurezas. Na literatura, encontram-se composições químicas de metacaulim que chegam a ter um total de 97% de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (ANTONI et al., 2012).

Tabela 4-2: Resultados de caracterização do Metacaulim.

| Propriedade | Resultado | Limites | |
|--|--------------------------------|-------------------------------|--|
| Massa específica (g/cm ³) | 2,72 | - | |
| Diâmetro (µm) | D10 | 3,33 | |
| | D50 | 21,36 | |
| | D90 | 51,68 | |
| | Médio | 24,97 | |
| Área específica B.E.T. (m ² /g) | 7,352 | ≥ 15 (ABNT NBR 15894-1, 2010) | |
| Composição química (%) | SiO ₂ | 52,10 | ≥44,0 e ≤55,0 (ABNT NBR 15894-1, 2010) |
| | Al ₂ O ₃ | 36,50 | ≥32,0 e ≤46,0 (ABNT NBR 15894-1, 2010) |
| | MgO | 0,76 | - |
| | Fe ₂ O ₃ | 2,73 | - |
| | CaO | 0,11 | - |
| | Na ₂ O | 0,05 | ≤0,05 (ABNT NBR 15894-1, 2010) |
| | K ₂ O | 2,88 | - |
| | TiO ₂ | 1,79 | - |
| | P ₂ O ₅ | 0,05 | - |
| | MnO | <0,01 | - |
| | CaO + MgO | 0,87 | ≤1,5 (ABNT NBR 15894-1, 2010) |
| | LOI | 2,84 | - |

A área superficial B.E.T obtida (7,352 m²/g) foi inferior a valores encontrados na literatura, entre 10 e 20m²/g (ANDRADE et al., 2018; JUSTICE e KURTIS, 2007; PROVIS et al., 2009). Além disso, foi inferior ao limite mínimo de norma, de 15m²/g. Conforme descrito no item 2.1.1, a influência que o metacaulim tem em formulações cimentícias depende em parte de sua área superficial. Os diâmetros característicos da amostra são mostrados na tabela 4-2, e a distribuição granulométrica é mostrada na figura 4-4.

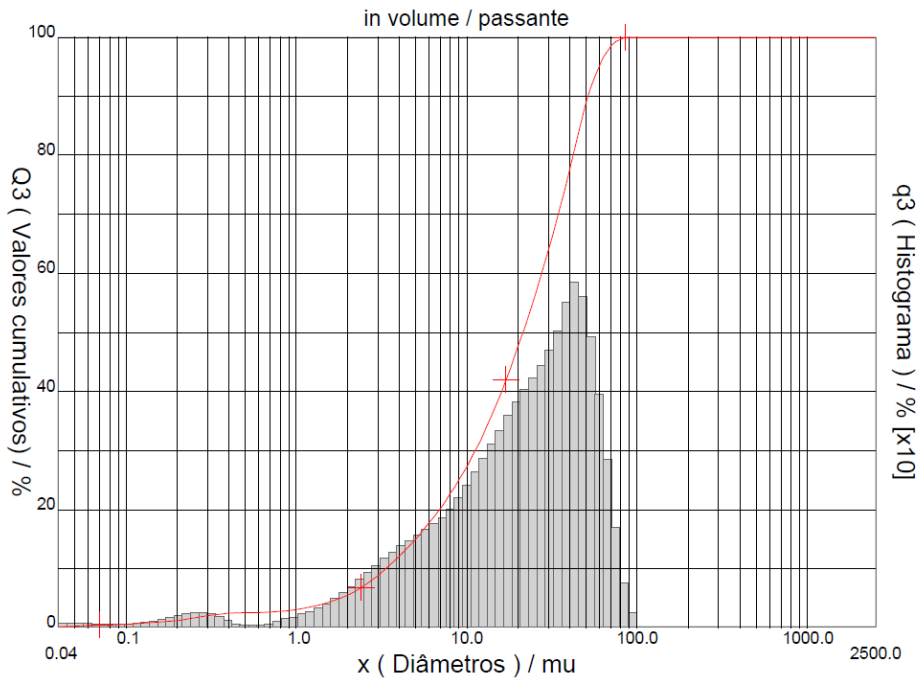


Figura 4-4: Distribuição granulométrica do Metacaulim.

O ensaio de Difração de raios-X teve como resultado o difratograma apresentado na figura 4-5. Foram detectados cristais de quartzo, moscovita e caulinita. Também foi observado um halo amorfo, entre 15 e 30°.

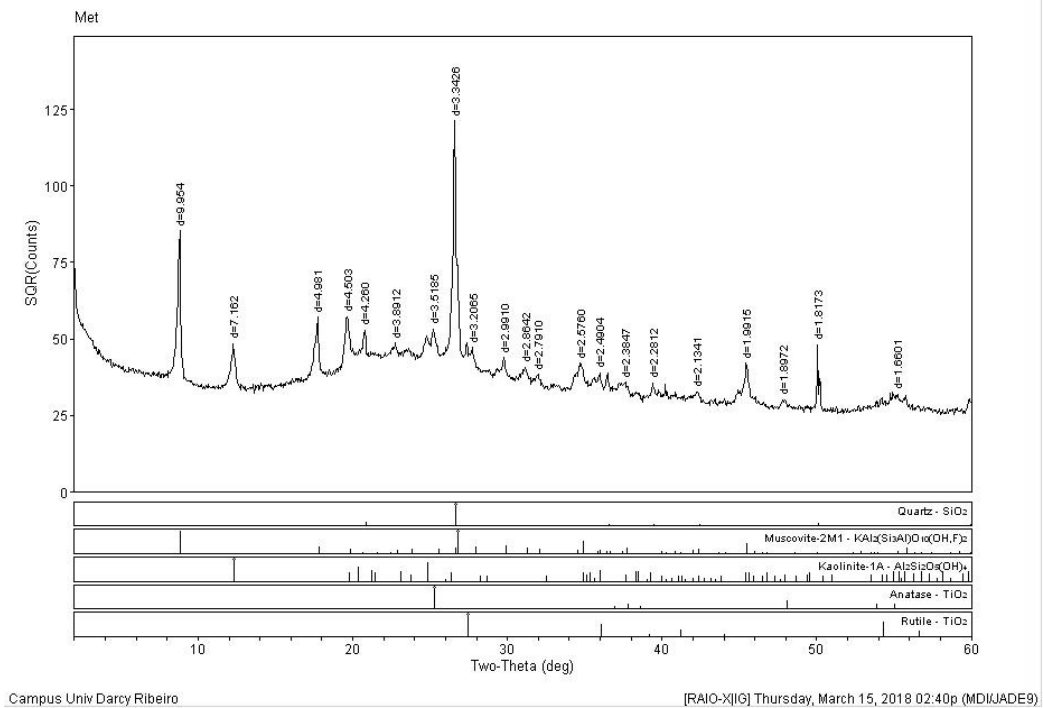


Figura 4-5: Difratograma do Metacaulim.

Por fim, uma imagem ampliada obtida com MEV é mostrada na figura 4-6. Similar ao cimento, a ordem de grandeza de diâmetro de partícula encontrada foi coerente com a granulometria por raio laser, mas também se observou aglomeração.

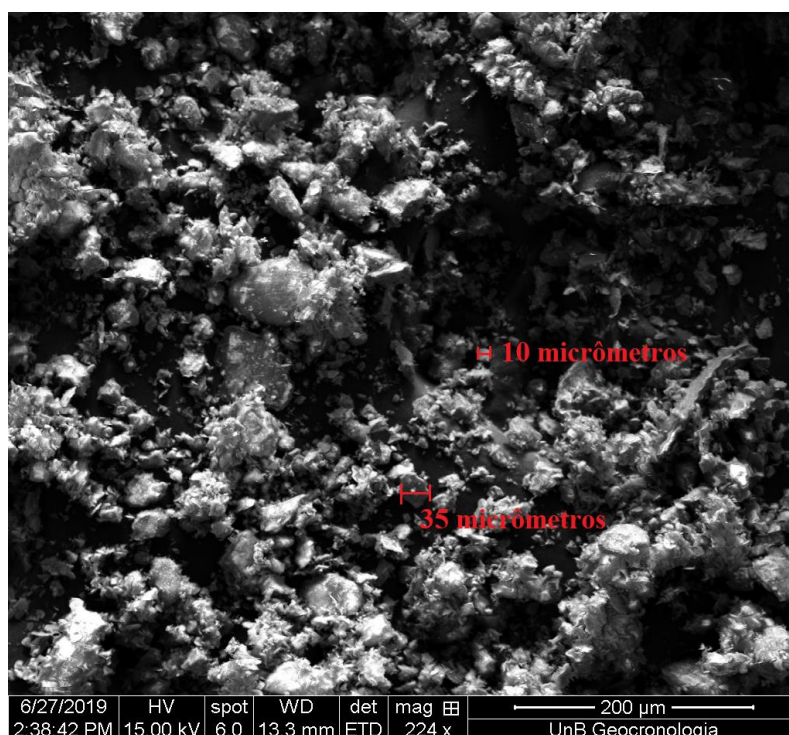


Figura 4-6: Imagem de MEV do Metacaulim.

4.1.3 Nanossílica Coloidal

A tabela 4-3 mostra os resultados de caracterização obtidos nos ensaios de espectroscopia por fluorescência de raios-X e teor de sólidos para a Nanossílica coloidal.

Tabela 4-3: Caracterização da Nanossílica coloidal.

| Propriedade | | Resultado |
|------------------------|--------------------------------|-----------|
| Teor de Sólidos (%) | | 30 |
| Composição química (%) | SiO ₂ | 90,608 |
| | Al ₂ O ₃ | <0,01 |
| | MgO | 0,097 |
| | Fe ₂ O ₃ | 0,106 |
| | CaO | 0,016 |
| | Na ₂ O | 2,026 |
| | K ₂ O | 0,034 |
| | TiO ₂ | 0,028 |
| | P ₂ O ₅ | <0,01 |
| | MnO | <0,01 |
| LOI | 6,189 | |

Conforme esperado, o composto é, em sua maior parte, SiO_2 . No entanto, esperava-se um teor maior do que os 90,61% encontrados. Isso se deve ao alto teor de perda ao fogo, que provavelmente é justificado por água remanescente do processo de secagem da Nanossílica, descrito no item 3.2.1.1. Também foi realizado o ensaio de difração de raios X. O difratograma é apresentado na figura 4-7. É possível constatar que a NS é completamente amorfa.

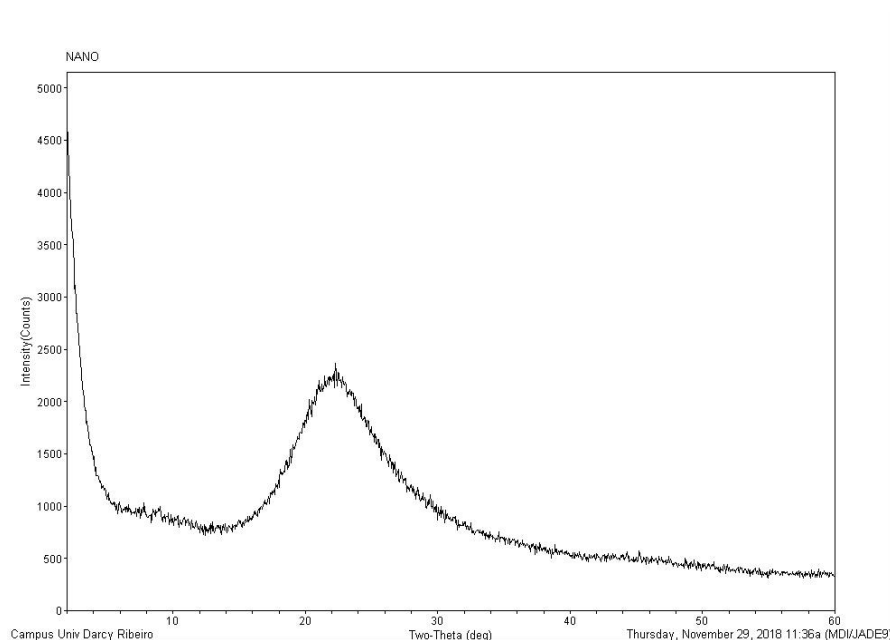


Figura 4-7: Difratograma da Nanossílica Coloidal.

4.1.4 Aditivo superplastificante

O ensaio de caracterização realizado para o aditivo superplastificante foi o teor de sólidos. Foi encontrado um valor de teor de sólidos de 46%, resultando em um teor de água de 54%. Esse valor de teor de água foi utilizado para o ajuste do traço das pastas e da argamassa no ensaio de Determinação do Calor de Hidratação pelo Método da Garrafa de Langavant.

4.2 Teor de superplastificante das pastas

Conforme descrito no item 3.2.2, a consistência foi mantida constante (94 ± 4 mm) para a pesquisa, por meio de uso de diferentes teores de aditivo superplastificante. Os teores, medidos em porcentagem da massa de aglomerantes, foram determinados por tentativa e erro, com medidas do mini abatimento para cada mistura. Os resultados são mostrados na tabela 4-4 e na figura 4-8.

Tabela 4-4: Consistência e teor de aditivo superplastificante das pastas.

| Pasta | Teor de Superplastificante (%) | Mini-abatimento (mm) |
|--------------|--------------------------------|----------------------|
| REF | 0,17 | 91 |
| 1NS | 0,6 | 97 |
| 2,5NS | 1,3 | 90 |
| 15MK | 0,69 | 93 |
| 14MK 1NS | 1,1 | 98 |
| 12,5MK 2,5NS | 1,77 | 95 |

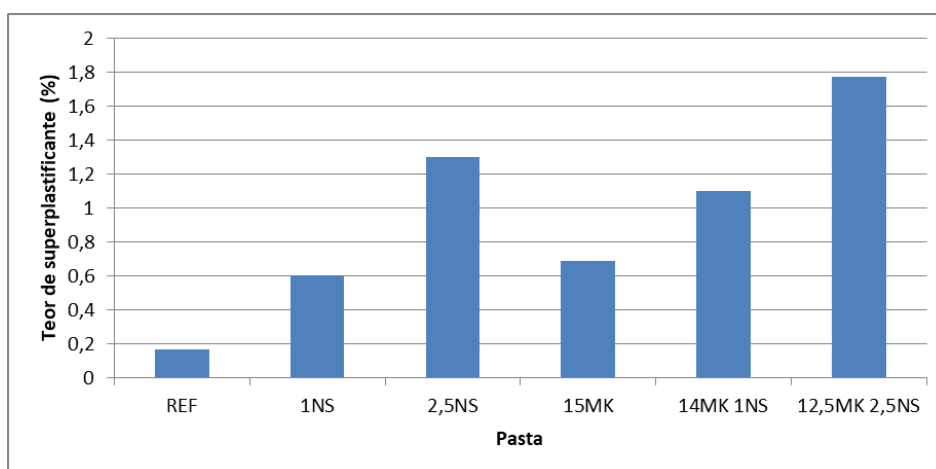


Figura 4-8: Teor de aditivo superplastificante das pastas.

O teor de aditivo superplastificante necessário para manter a mesma consistência (intervalo de ± 4 mm) aumentou com o uso de SCM's. Isso é justificado pela alta área superficial desses materiais, superior à do cimento CPI. Para as misturas binárias com nanossílica, quanto maior o teor de NS, maior o teor de superplastificante necessário, conforme a literatura (CHITHRA; SENTHIL KUMAR; CHINNARAJU, 2016). No caso das misturas ternárias, o teor necessário de superplastificante necessário foi superior ao das misturas binárias, pelo efeito combinado dos SCM's. Esses resultados foram similares aos observados por Andrade et al. (2018).

4.3 Avaliação das pastas de cimento

4.3.1 Resistência à compressão das pastas

Os resultados de resistência à compressão das pastas para 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação e o índice de desempenho (calculado em função da pasta REF em cada idade) são apresentados na tabela 4-5, enquanto o ganho de resistência ao longo do tempo, na figura 4-9. Por fim, o

índice de desempenho das pastas em cada idade é mostrado na figura 4-10. Os valores obtidos e utilizados para calcular a média são mostrados no Apêndice A.

Tabela 4-5: Resistência à compressão média (fc) e Índice de desempenho (I.D.) aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.

| Pasta | 1 dia | | 3 dias | | 7 dias | | 28 dias | |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | fc (MPa) | I.D. (%) | fc (MPa) | I.D. (%) | fc (MPa) | I.D. (%) | fc (MPa) | I.D. (%) |
| REF | 23,0 | 100,0 | 35,8 | 100,0 | 46,0 | 100,0 | 59,1 | 100,0 |
| 1NS | 30,4 | 131,9 | 54,1 | 151,1 | 58,1 | 126,3 | 60,0 | 101,5 |
| 2,5NS | 32,7 | 141,8 | 59,4 | 165,7 | 64,0 | 139,1 | 65,4 | 110,5 |
| 15MK | 16,1 | 69,9 | 36,8 | 102,7 | 42,9 | 93,2 | 61,1 | 103,4 |
| 14MK 1NS | 22,2 | 96,1 | 41,5 | 115,8 | 49,9 | 108,3 | 67,3 | 113,9 |
| 12,5MK 2,5NS | 27,7 | 120,2 | 41,7 | 116,5 | 68,0 | 147,6 | 79,2 | 133,9 |

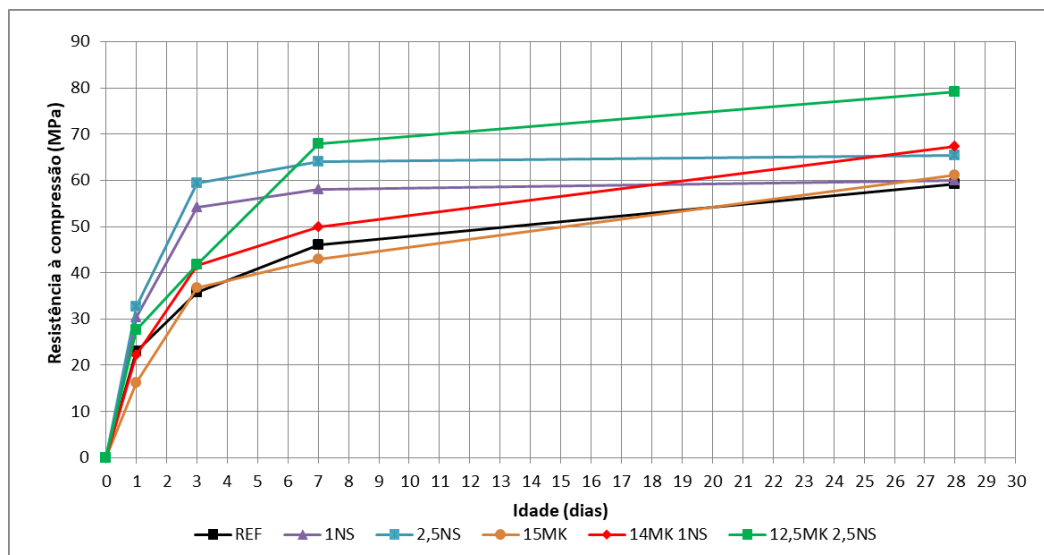


Figura 4-9: Ganho de resistência das pastas ao longo do tempo.

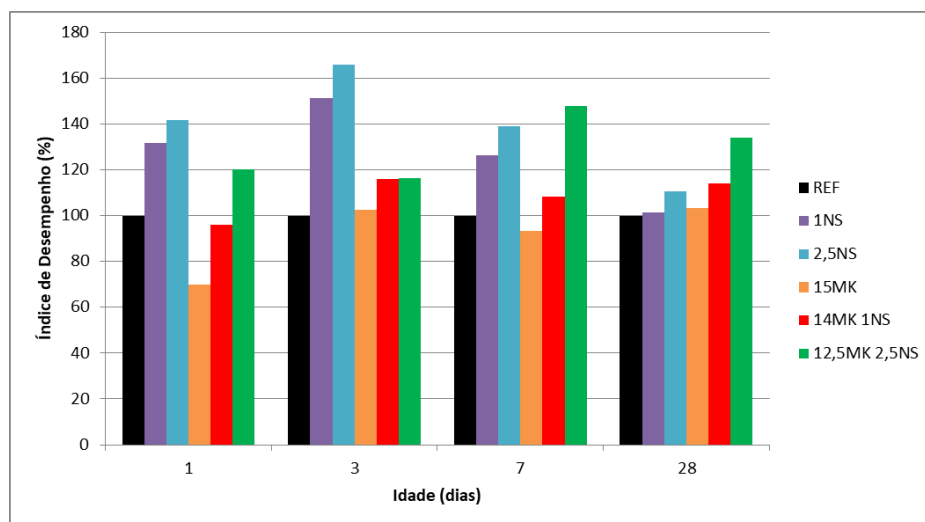


Figura 4-10: Índice de desempenho das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias.

Nas idades iniciais (1 e 3 dias), os valores mais altos de resistência foram observados em pastas binárias contendo nanossílica, o que é consistente com a literatura (ABD.EL.ALEEM et al., 2014; FLORES et al., 2017). Para a pasta com 2,5NS, houve um aumento de 42 e 66% em relação à referência a 1 e 3 dias, respectivamente. Aos 7 dias, as pastas binárias mantiveram valores superiores à referência, com resistências 26 e 39% maiores que a REF, para as pastas 1NS e 2,5NS, respectivamente, também de acordo com a literatura (LI et al., 2017). Porém, aos 28 dias, as resistências foram mais próximas à REF. Esse comportamento foi observado na literatura, e justificado por um efeito de bloqueio de grãos de cimento anidro por uma camada de hidratos mais densa e impermeável, o que dificultou o processo de hidratação (CHITHRA et al., 2016; KAWASHIMA et al., 2013; TOBÓN et al., 2012). Essa estagnação da resistência em idades mais avançadas foi constatada no presente trabalho. A pasta 1NS passou de 58,1MPa aos 7 dias para 60,0MPa aos 28, um aumento de 3%. Já a pasta 2,5NS passou de 64,0MPa aos 7 dias para 65,4MPa aos 28, um aumento de apenas 2%.

A pasta 15MK teve o resultado mais baixo de resistência a 1 dia, 30% inferior à pasta REF. Um valor de resistência menor a 1 dia é esperado para o metacaulim, visto que nessa idade sua atividade pozolânica ainda não é significativa. No entanto, como o teor de substituição foi de 15%, esperava-se uma resistência cerca de 15% menor, pois a parcela que contribui com a resistência é função do teor de CPI. Esse comportamento foi observado por Andrade et al. (2018), com a pasta com 15% de metacaulim tendo resistência 10% menor que a referência.

Aos 3 dias, a pasta 15MK teve desempenho similar à referência, similar ao observado por Andrade et al. (2018). Porém, aos 7 dias, a pasta teve desempenho menor que a referência e aos 28 teve desempenho superior por uma pequena margem de 3%. Esses resultados não eram esperados de acordo com a literatura. Diversos estudos mostraram ganhos de resistência da ordem de 10-15% para formulações cimentícias com esses teores de substituição por MK na faixa de 10-20% (BOROSNYÓI, 2016; ANDRADE et al., 2018; DADSETAN e BAI, 2017; GÜNEYISI et al., 2012; MERMERDAŞ et al., 2012; MIRANDA, 2018; POON et al., 2006; SARIDEMIR et al., 2017; SHEHAB EL-DIN et al., 2017; SKOCEK et al., 2017; TANAKA et al., 2008). Os resultados dos ensaios de caracterização do Metacaulim fornecem uma possível justificativa para esse desempenho abaixo do esperado. Conforme descrito no item 4.1.2, o metacaulim utilizado não é tão puro e sua área superficial é inferior ao limite mínimo de norma e a valores encontrados na literatura.

As misturas ternárias (14MK1NS e 12,5MK2,5NS) tiveram um comportamento diferente, de acordo com o teor dos materiais. Com 1 dia de hidratação, a pasta 14MK1NS teve desempenho de 96,1% em relação à referência, sendo 26% superior à pasta 15MK. Essa diferença é menor do que a observada entre a pasta REF e a pasta 1NS, que foi de 32%. Isso indica que nesta pasta, o efeito isolado da nanossílica foi responsável pela diferença entre a pasta 15MK e a 14MK1NS. Isso não se repete na pasta 12,5MK2,5NS que teve desempenho 20% superior à referência e 50% superior ao da pasta 15MK. Enquanto isso, a diferença entre as pastas REF e 2,5NS foi de 41,8%.

Na idade de 3 dias, essas pastas ainda tiveram resistência maior que a referência. Contudo, a diferença entre as pastas ternárias e a 15MK foi inferior à diferença entre as respectivas pastas binárias com nanossílica e a referência. Aos 7 dias, o comportamento observado com 1 dia se repetiu. Avaliando-se as pastas com 1% NS, verifica-se que a diferença de índice de desempenho entre as pastas 14MK1NS e 15MK foi menor (15%) que a diferença entre as pastas 1NS e REF (26%). Por outro lado, nas pastas com 2,5% NS nota-se que a diferença entre as pastas 12,5MK2,5NS e 15MK (54%) foi superior à diferença entre as pastas 2,5NS e REF (39%).

Por fim, aos 28 dias, a diferença entre as pastas 14MK1NS e 15MK foi de 10%, entre as pastas 1NS e REF, foi de 2%, entre as pastas 12,5MK2,5NS e 15Mk foi de 30% e entre as pastas 2,5NS e REF foi de 11%. Nessa idade, pela primeira vez, a pasta 14MK1NS teve uma diferença maior do que sua respectiva pasta binária de nanossílica. No entanto, essa diferença foi inferior à observada para a pasta 12,5MK2,5NS.

A análise desses resultados indica que existe um efeito sinérgico entre a nanossílica e o metacaulim, como proposto por Andrade et al. (2018). No presente trabalho, as misturas ternárias tiveram o mesmo teor de clínquer que a pasta com metacaulim, o que permitiu compará-las com mais precisão. No entanto, tal efeito só foi consistente na pasta 12,5MK2,5NS. Uma possível explicação é a relação NS/MK das pastas. Enquanto na 12,5MK2,5NS, essa relação é de 0,2, na pasta 14MK1NS é de apenas 0,07.

4.3.1.1 Análise estatística

Os resultados de resistência à compressão foram submetidos à análise estatística, por meio da análise de variância (ANOVA) e o teste de Duncan. A ANOVA foi utilizada para verificar se

a composição das pastas foi significativa na resistência à compressão, e o resultado é mostrado na tabela 4-6.

Tabela 4-6: Anova para a resistência à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias.

| Idade | Parâmetro | SQ | MQ | F | p-valor | Significância |
|--------------|---------------------|-----------|-----------|----------|----------------|----------------------|
| 1 dia | Composição da pasta | 556,11 | 111,22 | 113,97 | 0,00000 | Sim |
| 3 dias | Composição da pasta | 1392,97 | 278,59 | 23,66 | 0,00001 | Sim |
| 7 dias | Composição da pasta | 1537,90 | 307,58 | 24,66 | 0,00001 | Sim |
| 28 dias | Composição da pasta | 842,40 | 168,48 | 11,86 | 0,00026 | Sim |

Onde:

SQ = Soma dos quadrados;

MQ = Média dos quadrados;

F= Parâmetro de Fisher para o teste de significância;

p-valor = probabilidade de significância

O teste de Duncan foi utilizado pra comparar os dados de resistência à compressão em cada idade, por meio da determinação de grupos homogêneos. Os resultados são mostrados na tabela 4-7. Vale destacar que os grupos são diferentes em cada idade, então um grupo de uma idade não tem nenhuma relação com o mesmo grupo em outras idades.

Com 1 dia de hidratação, a maioria das pastas foram estatisticamente diferentes, com a pasta 2,5NS isolada como o maior grupo de resistência. Essa dispersão dos resultados é coerente com o p-valor observado para essa idade, que foi o menor de todos no estudo. Tal comportamento é justificado pelas diferenças de influência que cada SCM possui. O Metacaulim tem atividade pozolânica reduzida nessa idade, o que leva a uma tendência de diminuição da resistência. Por outro lado, a atividade da nanossílica é muito intensa nas idades iniciais, elevando a resistência. E por fim, tem-se o efeito combinado das duas na mistura ternária, discutido no item 4.3.1.

Na idade de 3 dias, foram observados apenas dois grupos de resistência. O grupo de maior resistência conteve apenas as pastas binárias com nanossílica. Isso reforça que o efeito de maior relevância nessa idade é a atuação da nanossílica.

Aos 7 dias, foram observados quatro grupos. A pasta 15MK ficou no grupo de menor resistência, junto com a REF que ficou entre os grupos 1 e 2. As pastas binárias com nanossílica ficaram no grupo 3 (1NS) e entre os grupos 3 e 4 (2,5NS). Nessa idade, o ganho de resistência acelerado nas idades iniciais separou as pastas binárias de NS das pastas sem nanossílica. Por fim, nessa idade a pasta 12,5MK2,5NS já se destacou com a única isolada no grupo de maior resistência.

Tabela 4-7: Classificação da resistência à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias.

| Idade | Pasta | Resistência à compressão média (MPa) | Desvio Padrão (MPa) | Grupo 1 | Grupo 2 | Grupo 3 | Grupo 4 | Grupo 5 |
|---------|--------------|--------------------------------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1 dia | REF | 23,0 | 0,4876 | | X | | | |
| | 1NS | 30,4 | 0,9186 | | | | X | |
| | 2,5NS | 32,7 | 1,2927 | | | | | X |
| | 15MK | 16,1 | 0,4235 | X | | | | |
| | 14MK+1NS | 22,2 | 0,2795 | | X | | | |
| | 12,5MK+2,5NS | 27,7 | 1,6867 | | | X | | |
| 3 dias | REF | 35,8 | 1,7764 | X | | | | |
| | 1NS | 54,1 | 4,5446 | | X | | | |
| | 2,5NS | 59,4 | 4,8440 | | X | | | |
| | 15MK | 36,8 | 0,2430 | X | | | | |
| | 14MK+1NS | 41,5 | 3,8347 | X | | | | |
| | 12,5MK+2,5NS | 41,7 | 2,9346 | X | | | | |
| 7 dias | REF | 46,0 | 1,1272 | X | X | | | |
| | 1NS | 58,1 | 1,7725 | | | X | | |
| | 2,5NS | 64,0 | 4,4836 | | | X | X | |
| | 15MK | 42,9 | 4,0870 | X | | | | |
| | 14MK+1NS | 49,9 | 4,0804 | | X | | | |
| | 12,5MK+2,5NS | 68,0 | 4,1190 | | | | X | |
| 28 dias | REF | 59,1 | 4,2810 | X | | | | |
| | 1NS | 60,0 | 3,2358 | X | | | | |
| | 2,5NS | 65,4 | 3,5933 | X | X | | | |
| | 15MK | 61,1 | 5,1058 | X | X | | | |
| | 14MK+1NS | 67,3 | 0,9816 | | X | | | |
| | 12,5MK+2,5NS | 79,2 | 4,0627 | | | X | | |

Na idade de 28 dias, houve apenas três grupos, com uma notável queda das pastas binárias com NS. Enquanto a resistência dessas pastas ficou estabilizada entre 7 e 28 dias, todos os outros traços tiveram crescimento, aproximando os resultados. O grupo de menor resistência teve os traços REF e 1NS, e o de maior teve apenas a pasta 12,5MK2,5NS.

4.3.2 Determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant

A garrafa de Langavant foi utilizada para determinar o calor de hidratação do cimento nas primeiras 165 horas (~7dias). A curva obtida é mostrada na figura 4-11. A partir da derivada dos valores de calor de hidratação em função do tempo, foi gerada uma curva de fluxo de calor, mostrado na figura 4-12.

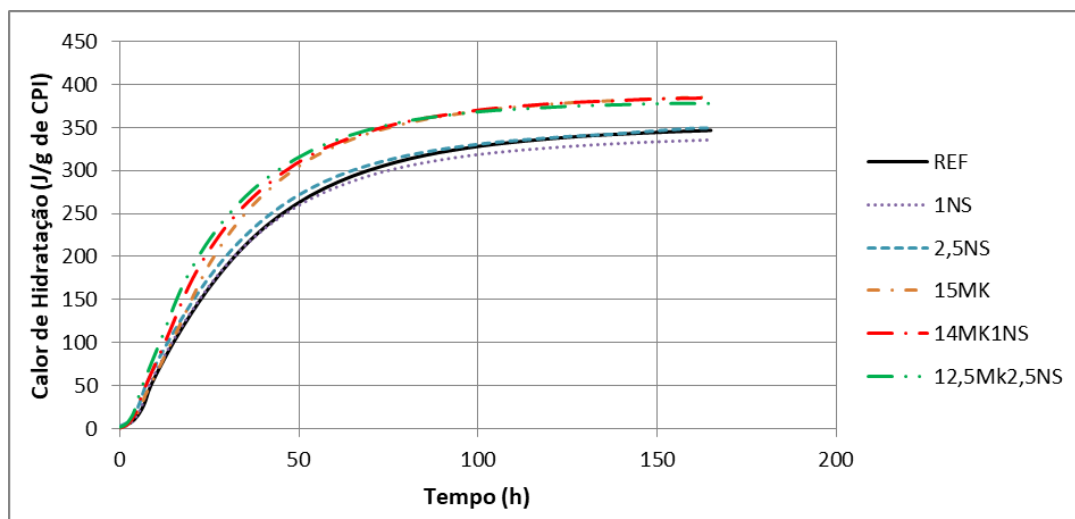


Figura 4-11: Calor de hidratação das pastas normalizado pelo teor de CPI

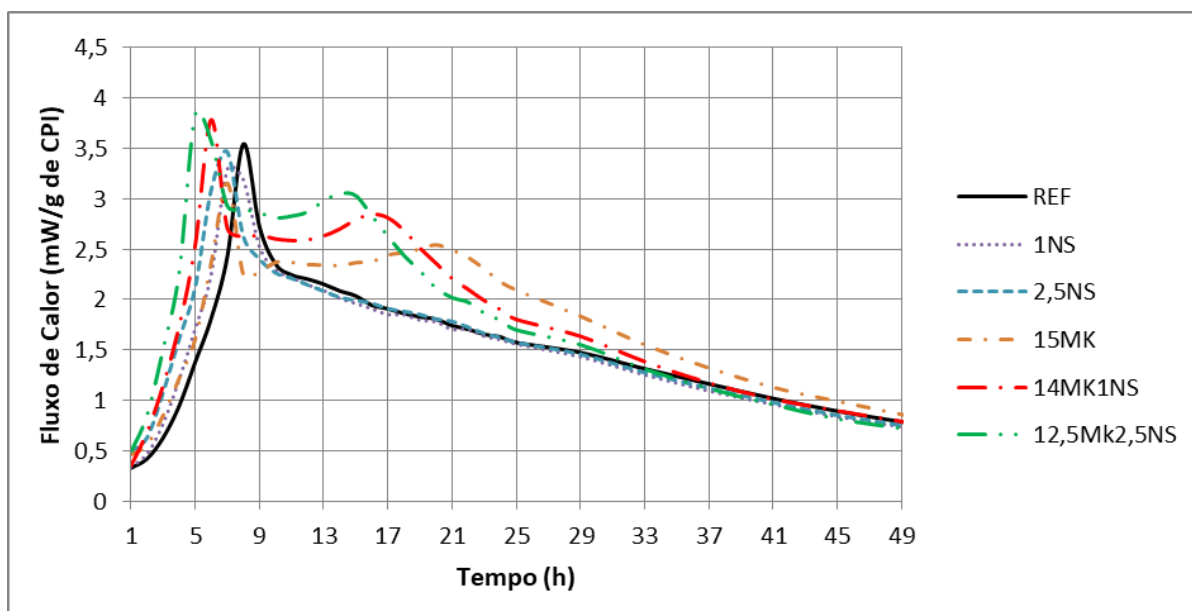


Figura 4-12: Fluxo de calor das pastas nas primeiras 49h, normalizado pelo teor de CPI.

A análise dos gráficos de calor de hidratação e de fluxo de calor traz informações relevantes acerca da cinética de hidratação das pastas, sintetizadas na tabela 4-8.

Tabela 4-8: Parâmetros de análise da calorimetria semi-adiabática (Método de Langavant)

| Parâmetros | Amostras | | | | | |
|--|----------|--------|--------|--------|---------|-------------|
| | REF | 1NS | 2,5NS | 15MK | 14MK1NS | 12,5MK2,5NS |
| Tempo de ensaio (h) | 165 | 165 | 165 | 165 | 165 | 165 |
| Calor total acumulado (J/g) | 346,29 | 335,27 | 349,07 | 377,54 | 384,13 | 385,31 |
| Fluxo de Calor no pico do C-S-H (mW/g) | 3,542 | 3,288 | 3,462 | 3,154 | 3,781 | 3,833 |

| | | | | | | |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Tempo do pico do C-S-H (h) | 8,00 | 7,50 | 7,00 | 7,00 | 6,00 | 5,00 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|

O calor total acumulado, normalizado pelo teor de CPI, foi superior à referência nas pastas com metacaulim. Nas pastas binárias com nanossílica, o calor de hidratação total diminuiu na pasta 1NS e aumentou na pasta 2,5NS.

A análise do fluxo de calor mostra a aceleração do processo de hidratação nas pastas com SCM's, o que era esperado devido ao efeito de nucleação (ANTONI et al., 2012; ISFAHANI et al., 2016, 2017; RUPASINGHE et al., 2017; SKOCEK et al., 2017). Todas as pastas tiveram pico de calor relativo à formação de C-S-H ocorrendo mais cedo. Nas pastas binárias com nanossílica, quanto mais alto o teor de NS, menor foi o tempo do pico. Esse comportamento se repetiu para as misturas ternárias. Vale destacar que a maior aceleração ocorreu na pasta 12,5MK2,5NS, com o pico ocorrendo 3 horas antes da referência e 2 horas antes da pasta 2,5NS.

O fluxo de calor nesses picos só foi superior a referência nas pastas ternárias, um comportamento que diverge de estudos de calorimetria isotérmica pela literatura (ANTONI et al., 2012; ANDRADE et al., 2018; FLORES et al., 2017). Como os valores estão normalizados pelo teor de cimento CPI, era esperado um aumento do fluxo de calor em pastas com SCM's, pelo efeito de espaço extra, descrito no item 2.1.1. Uma possível justificativa para isso é que o método da Garrafa de Langavant é feito em argamassas, enquanto a calorimetria isotérmica é feita em pastas.

Além do pico do C-S-H, as pastas com metacaulim tiveram um pico mais suave algumas horas depois. O tempo em que esses picos ocorreram e o posicionamento logo após o pico do C-S-H indicam que se trata de um pico de formação de etringita (ZAJAC et al., 2017). Como a disponibilidade de alumínio na mistura é muito maior com a presença de metacaulim, esse pico foi percebido nessas pastas. Vale destacar que a presença de nanossílica acelerou essa reação, deslocando o pico que ocorreu às 20h na pasta 15MK para 16h na pasta 14MK1NS e 14h na pasta 12,5MK2,5NS.

Outro dado que pode ser analisado por meio da calorimetria é o aquecimento da amostra em relação a uma amostra de controle. As curvas obtidas são mostradas na figura 4-13. O comportamento das curvas de cada pasta é similar ao observado para o fluxo de calor. A

temperatura máxima atingida foi de 42°C pela pasta 12,5MK2,5NS. Esses resultados são compatíveis com os encontrados por Rêgo et al. (2018).

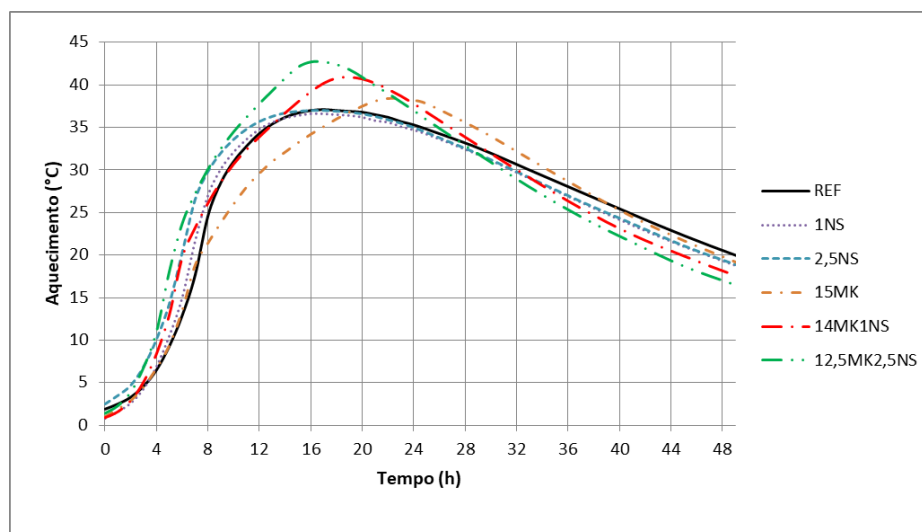


Figura 4-13: Aquecimento das argamassas em função do tempo de hidratação.

Para a análise da influência dos SCM's na hidratação do cimento feita anteriormente, os valores de calor de hidratação e fluxo de calor foram normalizados em função do teor de CPI nas amostras. Todavia, para complementar a análise dos dados obtidos na Termogravimetria (TG/DTG), o mais correto é utilizar os valores não normalizados de calor de hidratação, visto que na técnica de TG, as perdas de massa obtidas são dadas em porcentagem da massa total da amostra. Portanto, a tabela 4-9 apresenta valores de interesse não normalizados.

Tabela 4-9: Calor de hidratação das pastas aos 1, 3 e 7 dias (Valores não normalizados).

| Idade | Calor de Hidratação (J/g) | | | | | |
|--------|---------------------------|--------|--------|--------|---------|-------------|
| | REF | 1NS | 2,5NS | 15MK | 14MK1NS | 12,5MK2,5NS |
| 1 dia | 158,73 | 159,04 | 166,51 | 156,24 | 171,24 | 181,59 |
| 3 dias | 304,63 | 294,85 | 302,31 | 295,08 | 296,93 | 298,22 |
| 7 dias | 346,29 | 331,92 | 340,34 | 327,51 | 326,51 | 320,91 |

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

O ensaio de termogravimetria foi utilizado para determinar a perda de massa das pastas de cimento nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. A faixa de temperatura da desidroxilação do CH foi determinada por meio da análise do gráfico de TG/DTG, conforme mostrado na figura 4-14.

Em todas as amostras, essa faixa de temperatura se localizou aproximadamente entre 390° e 450°C. Por meio da perda de massa nesse intervalo, foi calculado o Teor de CH, conforme apresentado na equação 2-4, para cada idade.

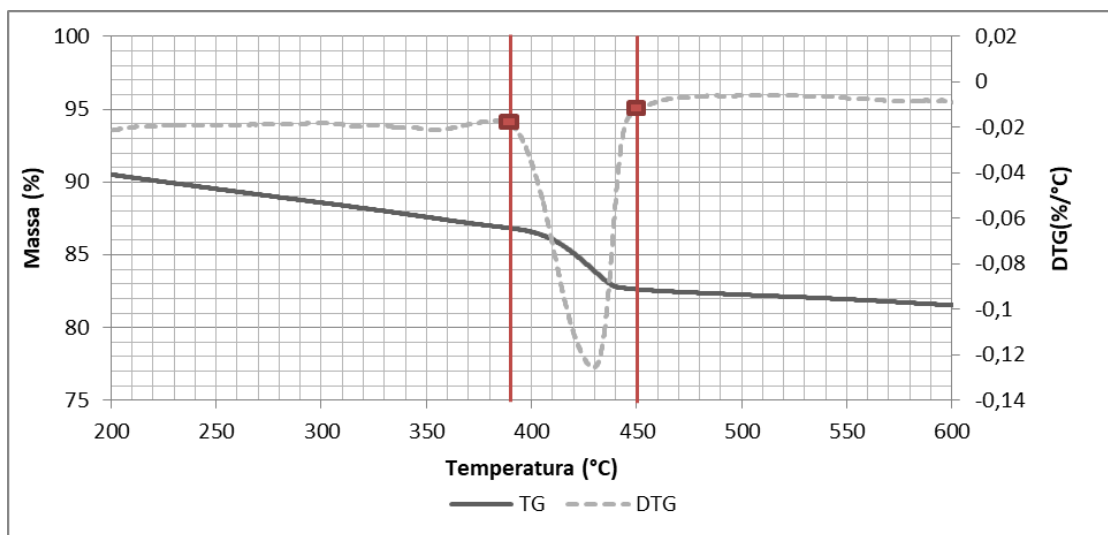


Figura 4-14: Determinação da faixa de temperatura da desidroxilação do CH na pasta REF aos 28 dias.

As curvas de TG/DTG de todas as pastas com 1 dia de hidratação são mostradas na figura 4-15. A quantificação das perdas de massa e o teor de CH são mostrados na tabela 4-10.

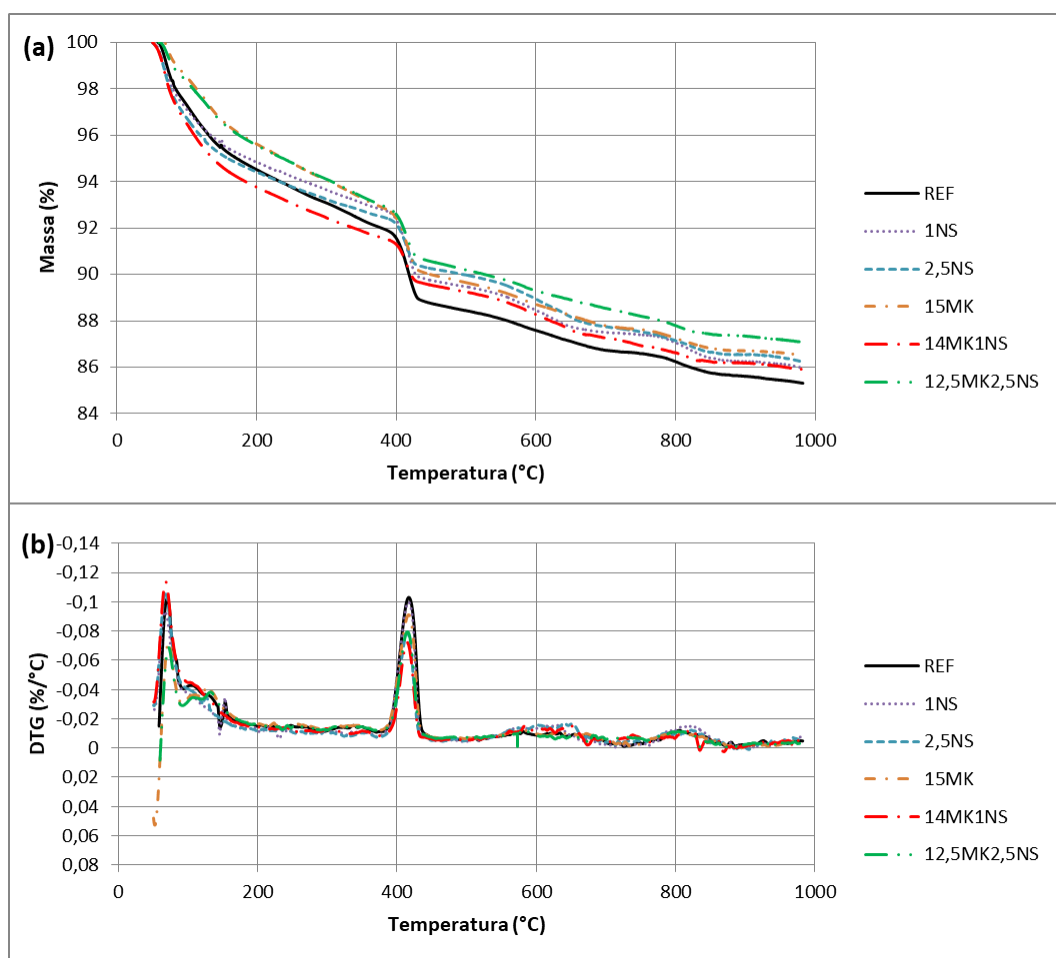


Figura 4-15: Curvas de (a) TG e (b) DTG das pastas com - 1 dia.

Tabela 4-10: Resultados quantitativos do ensaio de termogravimetria das pastas - 1 dia.

| Traço | Perda de massa na faixa do CH (%) | Teor de CH na amostra (%) | Índice de CH em relação ao REF (%) |
|--------------|--|----------------------------------|---|
| REF | 2,9086 | 11,95 | 100,00 |
| 1NS | 2,7454 | 11,28 | 94,39 |
| 2,5NS | 1,9915 | 8,18 | 68,47 |
| 15MK | 2,5742 | 10,58 | 88,50 |
| 14MK1NS | 1,7921 | 7,37 | 61,61 |
| 12,5MK2,5NS | 2,1229 | 8,73 | 72,99 |

Com 1 dia de hidratação, o teor de CH foi inferior à referência para todas as pastas. Essa diferença pode ser causada por consumo de CH pela reação pozolânica ou por uma menor produção de CH, devido a uma cinética de hidratação menos acelerada ou a um menor teor de clínquer na amostra. Para distinguir esses efeitos, pode-se avaliar o calor de hidratação nessa idade (Tabela 4-9).

Nas pastas binárias com nanossílica, houve um aumento do calor de hidratação com 1 dia, passando de 158,73J/g na pasta REF para 159,04 e 166,51J/g nas pastas 1NS e 2,5NS, respectivamente. Isso indica que o teor de CH inferior nesses casos é fruto de um consumo do CH, já com 1 dia de hidratação. Esse consumo foi mais acentuado na pasta 2,5NS, que teve I.CH de 68,47%. Esses valores de consumo estão de acordo com a literatura (RUPASINGHE et al., 2017).

Na pasta 15MK, também houve uma redução no teor de CH, mas o calor de hidratação diminuiu. Isso indica que não houve reação pozolânica nesse período, e a redução no teor de CH se deve à proporção inferior de clínquer. Por fim, as misturas ternárias tiveram os maiores valores de calor de hidratação nesse período, 171,24J/g para a pasta 14MK1NS e 181,59J/g para a pasta 12,5MK2,5NS. Nesse caso, o teor de CH diminuiu em relação ao REF tanto pela reação pozolânica quanto pelo teor reduzido de clínquer.

As curvas de TG/DTG de todas as pastas com 3 dias de hidratação são mostradas na figura 4-16. A quantificação das perdas de massa, e o teor de CH são mostrados na tabela 4-11.

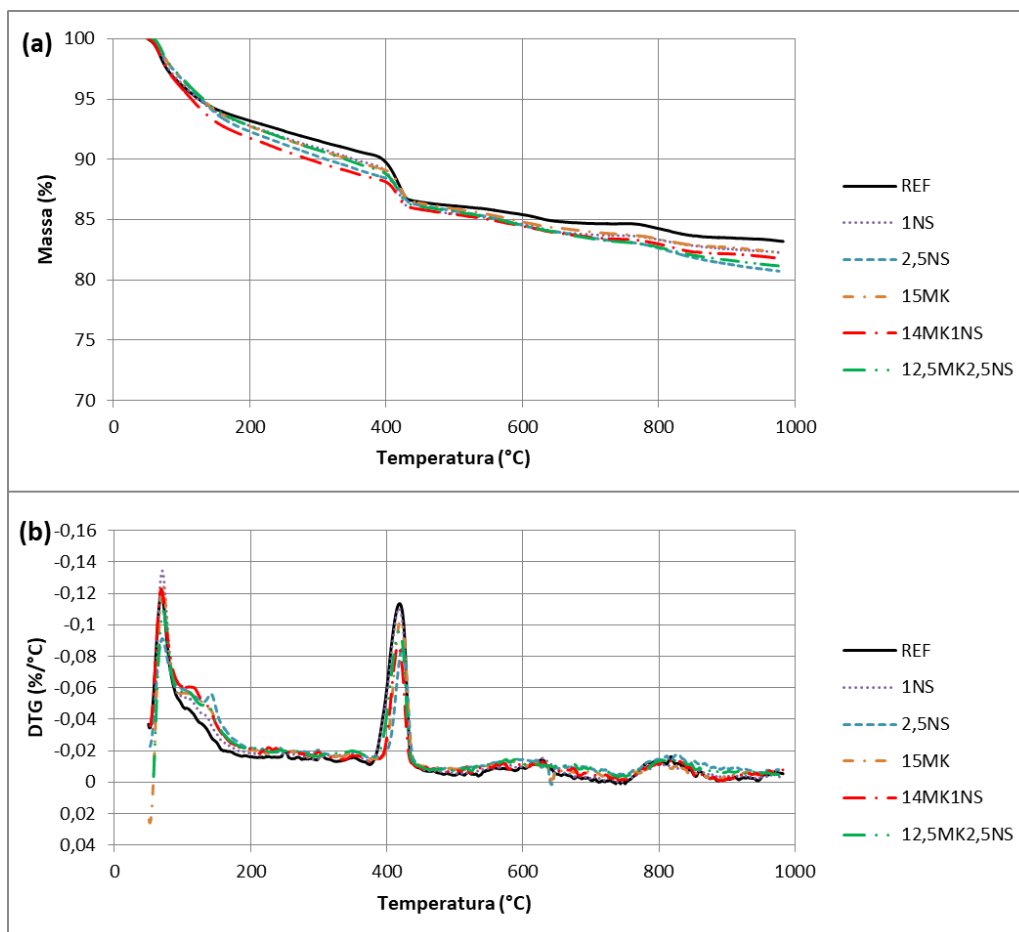


Figura 4-16: Curvas de (a) TG e (b) DTG das pastas com - 3 dias.

Tabela 4-11: Resultados quantitativos do ensaio de termogravimetria das pastas – 3 dias.

| Traço | Perda de massa na faixa do CH (%) | Teor de CH na amostra (%) | Índice de CH em relação ao REF (%) |
|-------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| REF | 3,4800 | 14,30 | 100,00 |
| 1NS | 3,2952 | 13,54 | 94,69 |
| 2,5NS | 2,1857 | 8,98 | 62,81 |
| 15MK | 2,6592 | 10,93 | 76,41 |
| 14MK1NS | 2,2375 | 9,20 | 64,30 |
| 12,5MK2,5NS | 2,7717 | 11,39 | 79,65 |

Assim como ocorreu a 1 dia, o teor de CH foi menor em todas as pastas com SCM's. Avaliando as pastas sem MK, observou-se que quanto maior o teor de NS, menor foi o teor de CH. A pasta 2,5NS apresentou um consumo de 37% do CH em relação à referência, enquanto a pasta 1NS teve apenas 5% de consumo. Essa disparidade entre o consumo de CH nas pastas 1NS e 2,5NS indica que o teor ideal de substituição de cimento por nanossílica coloidal está mais próximo de 3%, conforme constatou Andrade (2017).

A pasta 15MK apresentou um índice de CH de 76,41%, inferior ao observado em 1 dia. Isso pode indicar que houve um princípio de reação pozolânica nessa idade, o que explicaria o resultado observado na resistência à compressão (Item 4.3.1). O índice de desempenho da pasta 15MK foi muito menor que o da referência em 1 dia, mas aumentou o suficiente para ultrapassá-la em 3 dias. Nas pastas ternárias, observou-se um comportamento similar ao de 1 dia, com a pasta 14MK1NS apresentando teor de CH menor que a pasta 12,5MK2,5NS.

As curvas de TG/DTG de todas as pastas com 7 dias de hidratação são mostradas na figura 4-17. A quantificação das perdas de massa, e o teor de CH são mostrados na tabela 4-12.

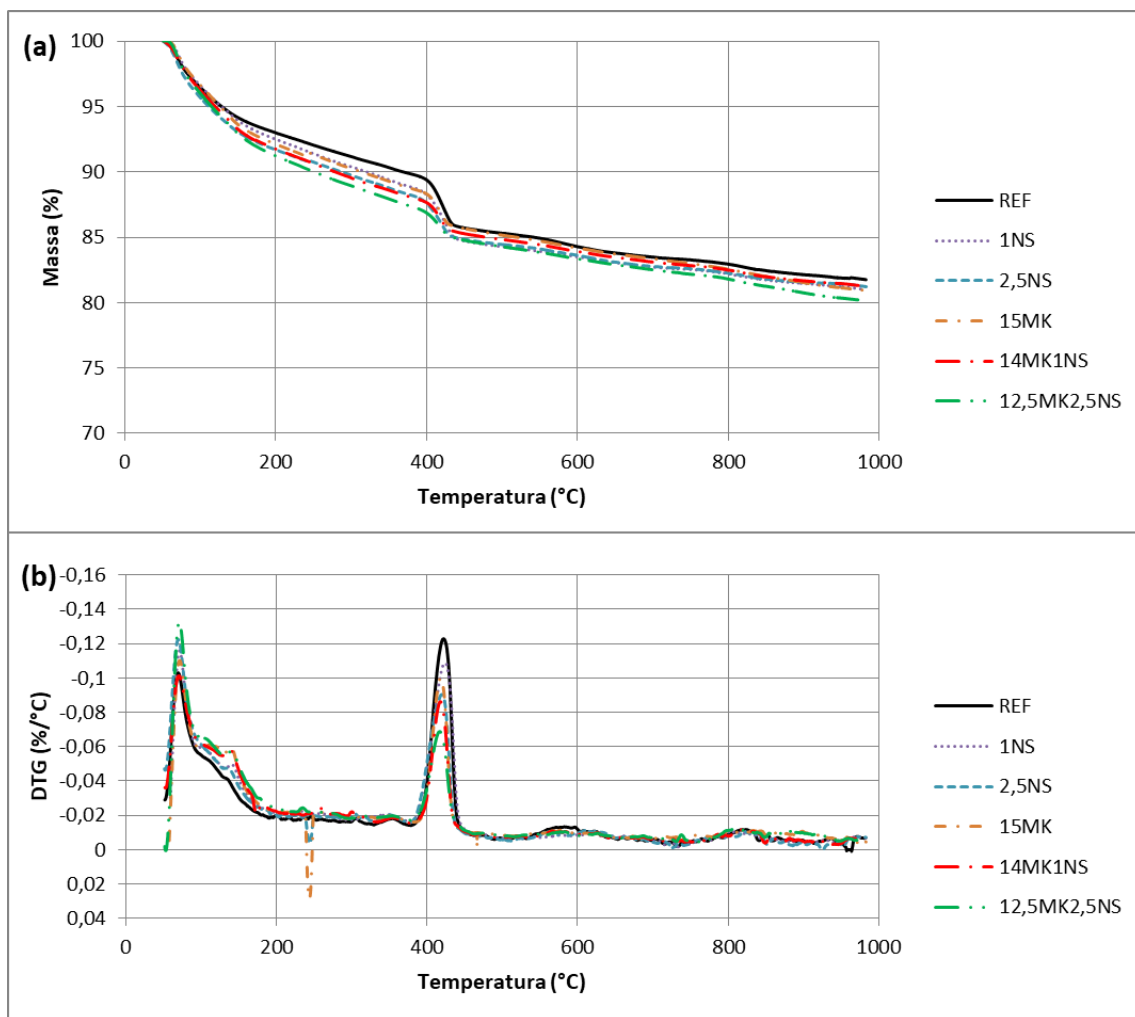


Figura 4-17: Curvas de (a) TG e (b) DTG das pastas com – 7 dias.

Tabela 4-12: Resultados quantitativos do ensaio de termogravimetria das pastas - 7 dias.

| Traço | Perda de massa na faixa do CH (%) | Teor de CH na amostra (%) | Índice de CH em relação ao REF (%) |
|--------------|--|----------------------------------|---|
| REF | 3,6800 | 15,12 | 100,00 |
| 1NS | 3,6191 | 14,87 | 98,35 |
| 2,5NS | 2,8876 | 11,87 | 78,47 |
| 15MK | 2,6518 | 10,90 | 72,06 |
| 14MK1NS | 2,3703 | 9,74 | 64,41 |
| 12,5MK2,5NS | 2,1420 | 8,80 | 58,21 |

Aos 7 dias, o teor de CH de todas as pastas com SCM's também foi menor que a referência. Nas misturas ternárias, observou-se um comportamento diferente do ocorrido nas idades anteriores, com o teor de CH da pasta 12,5MK2,5NS menor que o da 14MK1NS. Separando os resultados em pastas com MK e pastas sem MK, foi observado que, em ambos os grupos, quanto maior o teor de nanossílica da pasta, menor foi o teor de CH. Além disso, em ambos os grupos, observa-se que quanto maior o teor de CH, menor foi a resistência à compressão. Esse resultado reforça a relevância da reação pozolânica da nanossílica nas idades iniciais.

As curvas de TG/DTG de todas as pastas com 28 dias de hidratação são mostradas na figura 4-18. A quantificação das perdas de massa, e o teor de CH são mostrados na tabela 4-13.

Tabela 4-13: Resultados quantitativos do ensaio de termogravimetria das pastas - 28 dias.

| Traço | Perda de massa na faixa do CH (%) | Teor de CH na amostra (%) | Índice de CH em relação ao REF (%) |
|--------------|--|----------------------------------|---|
| REF | 4,0062 | 16,47 | 100,00 |
| 1NS | 3,6050 | 14,82 | 89,99 |
| 2,5NS | 3,2745 | 13,46 | 81,74 |
| 15MK | 2,5226 | 10,37 | 62,97 |
| 14MK1NS | 2,3264 | 9,56 | 58,07 |
| 12,5MK2,5NS | 2,1820 | 8,97 | 54,47 |

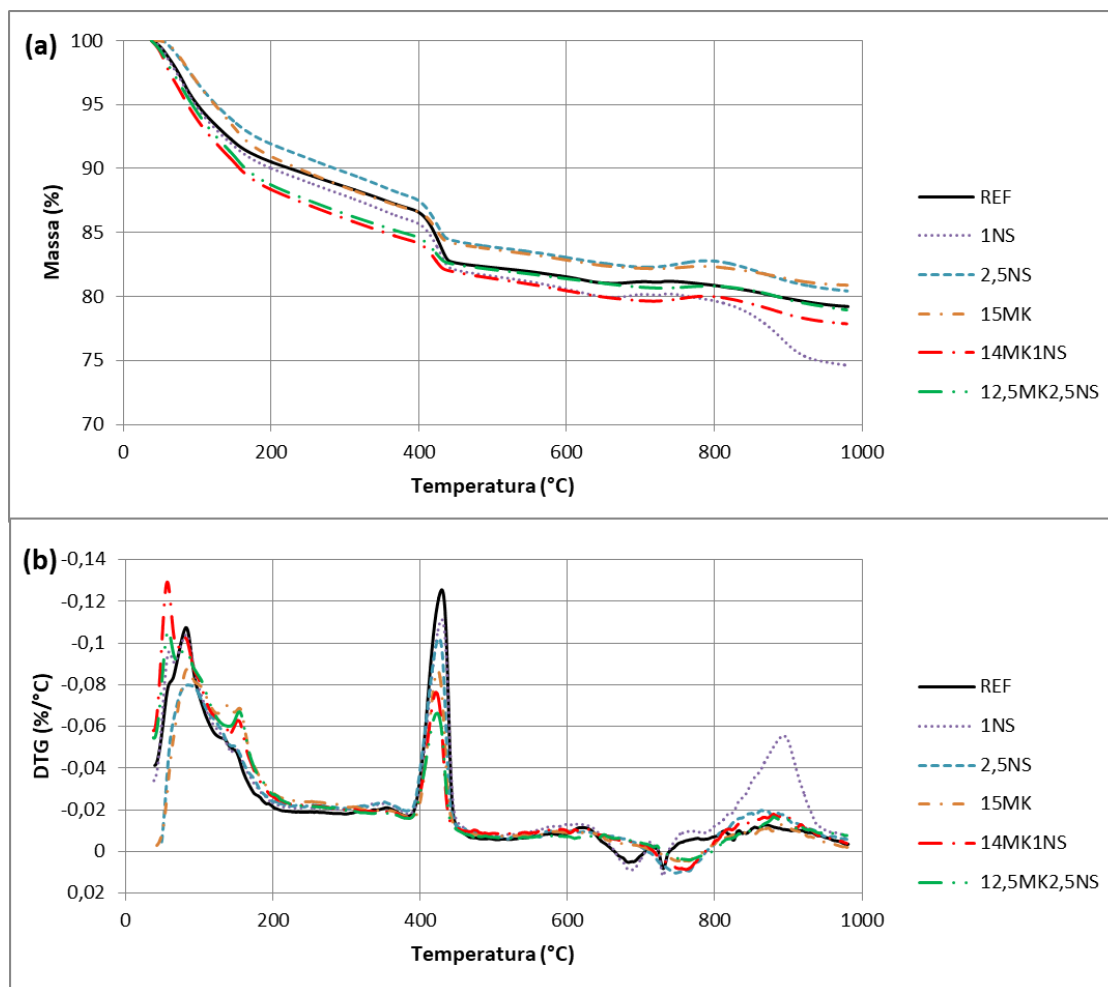


Figura 4-18: Curvas de (a) TG e (b) DTG das pastas com - 28 dias.

Como em todas as outras idades, o teor de CH das pastas com SCM's foi inferior à referência aos 28 dias. O comportamento observado aos 7 dias, ao separar os resultados em amostras com e sem metacaulim, se repete aos 28 dias, com teor de CH diminuindo com aumento do teor de NS, conforme observado na literatura (ANDRADE et al., 2018; ISFAHANI et al., 2017). Também houve uma relação com os resultados de resistência, que aumentaram com a diminuição do teor de CH, analisando pastas com e sem MK separadamente.

Vale destacar que o índice de CH da pasta 2,5 NS atingiu seu maior valor aos 28 dias. Por outro lado, o índice de CH da pasta 15MK atingiu seu menor valor nessa idade, mostrando que a reação pozolânica ocorre com maior intensidade nas idades iniciais com a nanossílica e ocorre em idades mais avançadas com o Metacaulim.

Uma avaliação interessante é a do teor de CH em função do tempo, mostrada na figura 4-19. A pasta de referência teve aumento de teor de CH ao longo dos 28 dias, o que é esperado, já que não ocorre reação pozolânica. A pasta 1NS segue um formato similar até os 7 dias, mas

com valores absolutos menores. Entre os 7 e 28 dias, no entanto, ocorre uma estagnação no teor de CH, indicando que para esse teor de NS, parte da reação pozolânica ocorreu depois dos 7 dias. A pasta 2,5 NS apresentou um comportamento diferente. Entre 1 e 3 dias, o aumento do teor de CH foi inferior ao observado nas pastas REF e 1NS. Por outro lado, entre 3 e 7 dias, o aumento nesse teor foi maior. Isso mostra que para 2,5% de nanossílica, a atividade pozolânica ocorreu com intensidade nos 3 primeiros dias de hidratação, conforme observado na literatura (RUPASINGHE et al., 2017).

A pasta 15MK foi a que teve menor variação do teor de CH entre 1 e 28 dias, e sempre esteve abaixo da referência, em acordo com a literatura (SKOCEK et al., 2017). A pasta 14MK1NS mostrou um crescimento gradual do teor de CH até 7 dias, seguida por uma leve queda até 28 dias. Por fim, a pasta 12,5MK2,5NS teve um crescimento do teor de CH entre 1 e 3 dias proporcionalmente similar ao da referência. No entanto, entre 3 e 7 dias, houve uma queda abrupta do teor de CH, indicando que grande parte do consumo se deu nesse período. Entre 7 e 28 dias, manteve-se um patamar estável de teor de CH.

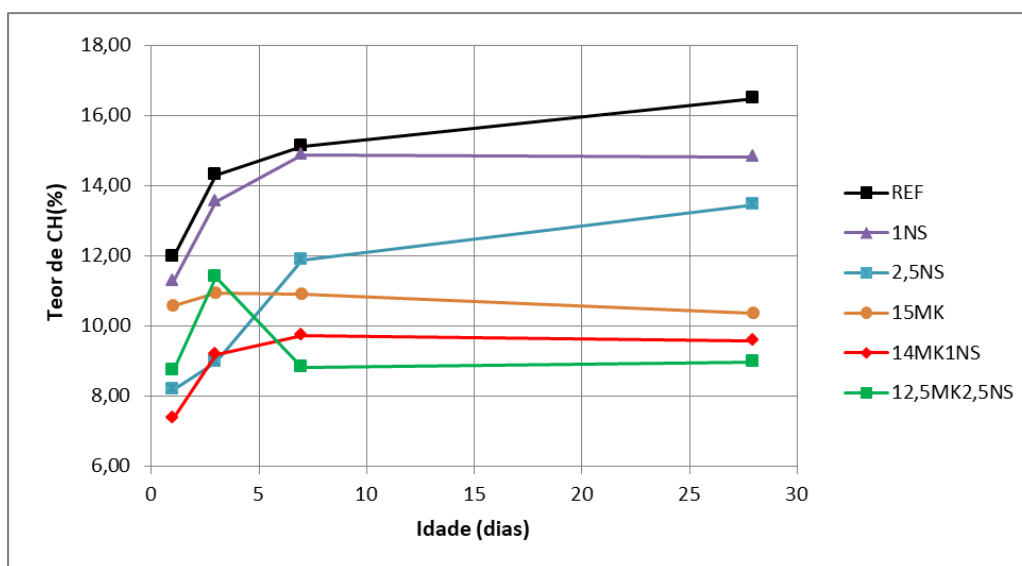


Figura 4-19: Teor de CH das pastas em função do tempo de hidratação.

4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho das pastas de cimento obtidos com o ensaio são mostrados na figura 4-20.

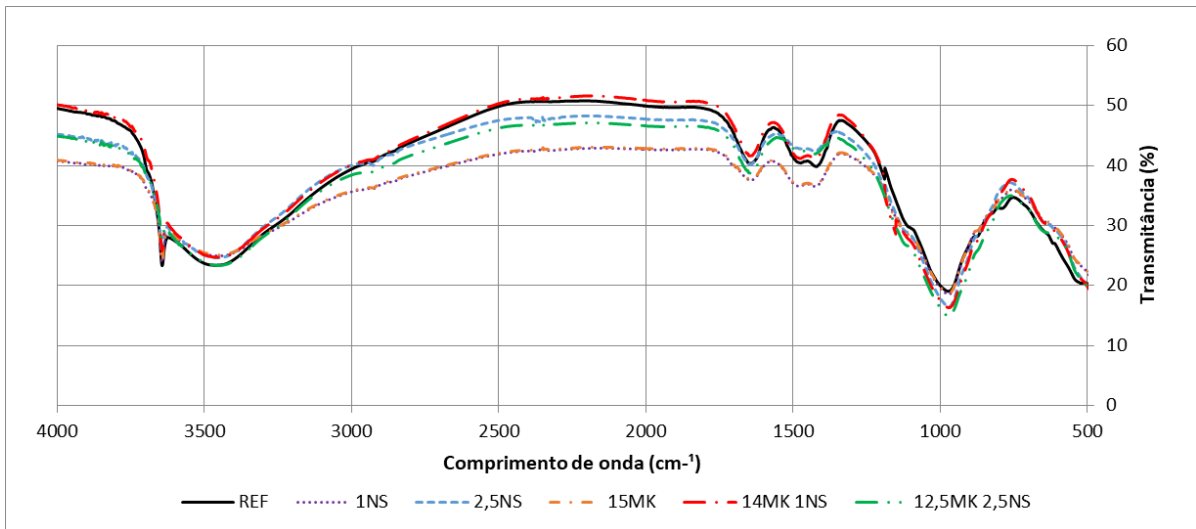


Figura 4-20: Espectros no infravermelho das pastas aos 28 dias de hidratação.

Os picos de maior interesse no estudo foram localizados em 3643cm^{-1} , relativo ao CH, e em 971cm^{-1} , relativo ao C-S-H, valores próximos aos esperados pela literatura (KAPELUSZNA et al., 2017). Para melhor observação e análise, uma ampliação do espectro nessas regiões é mostrado nas figuras 4-21 e 4-23.

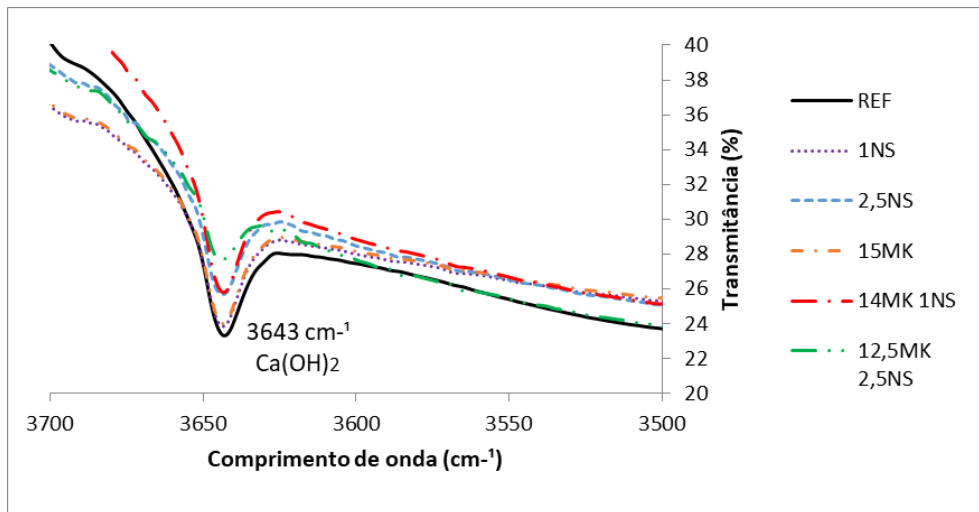


Figura 4-21: Espectros no infravermelho das pastas aos 28 dias - Região do CH.

Pode-se observar na figura 4-21 que o valor da transmitância no pico é menor para a pasta REF, seguido pelas pastas 1NS e 15MK, depois pelas pastas 2,5NS e 14MK1NS, e por fim pela pasta 12,5MK2,5NS. Como a técnica é semiquantitativa, esses valores indicam os teores de CH das pastas. Quanto menor a transmitância, maior o teor de CH. Ao comparar esses resultados com os encontrados por TG aos 28 dias, foi encontrada a dispersão de dados mostrada na figura 4-22.

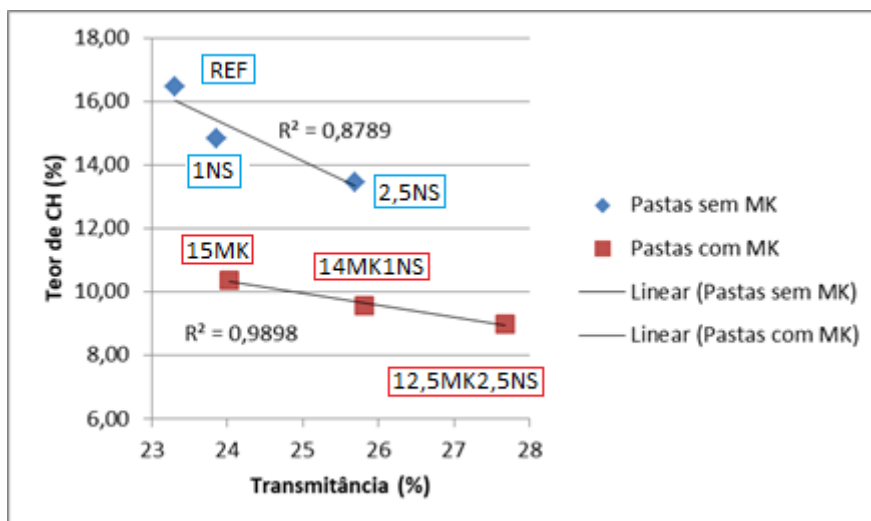


Figura 4-22: Relação entre Teor de CH medido por TG e Transmitância do pico de CH.

Analisando as pastas com e sem metacaulim separadamente, constatou-se que quanto maior a transmitância, menor foi o teor de CH, e a relação linear teve bom ajuste aos dados. No entanto, ao avaliar todos os dados, a relação é menos direta.

A figura 4-23 mostra a região próxima ao pico do C-S-H. Pode se observar que a pasta REF teve o maior valor de transmitância, indicando que possui menos C-S-H. Em sequência, as pastas 15Mk e 1NS, depois as pastas 2,5NS e 14MK1NS, por fim, a pasta 12,5MK2,5NS, que possui o maior teor de C-S-H. Vale destacar que não foram detectados alargamento da curva na região do C-S-H, ou deslocamento do pico para valores maiores de comprimento de onda, fenômenos ligados à entrada de alumínio no C-S-H (JAMSHEER et al., 2018; KAPELUSZNA et al., 2017).

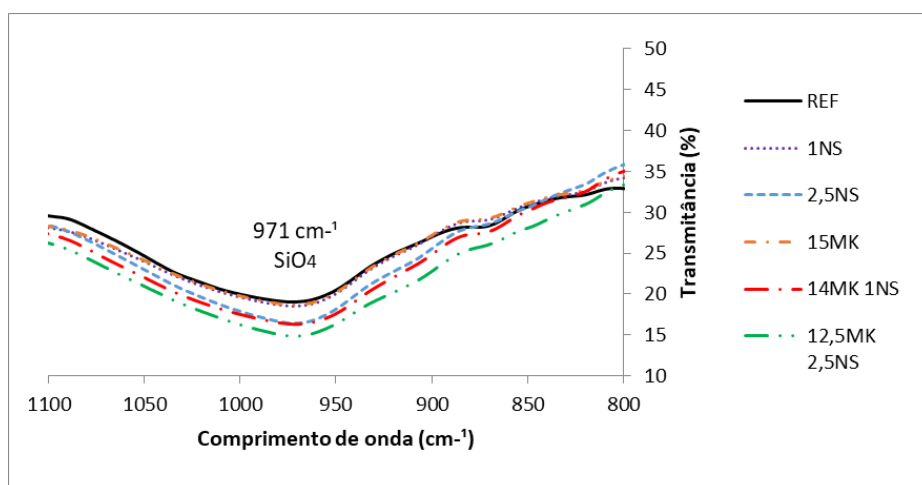


Figura 4-23: Espectros no infravermelho das pastas aos 28 dias - Região do C-S-H.

Como se trata de um ensaio semiquantitativo, quanto menor a transmitância nesse pico, maior será o teor de C-S-H na amostra. Nesse estudo, não houve outra quantificação do teor de C-S-H, no entanto, sabe-se que este composto é o principal responsável pela resistência à compressão das pastas. Ao comparar os resultados de transmitância no pico do C-S-H com a resistência à compressão das pastas aos 28 dias, foi encontrada a relação mostrada na figura 4-24. Como esperado, quanto maior a transmitância, menor o teor de C-S-H, e consequentemente, menor é a resistência.

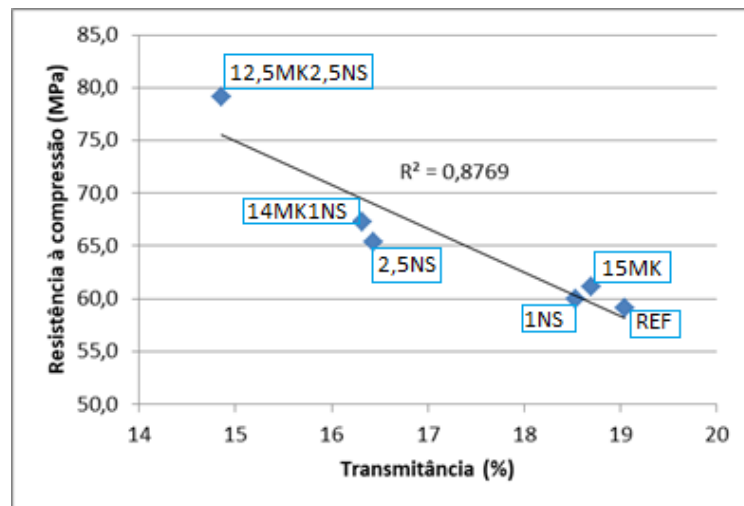


Figura 4-24: Relação entre Teor de CH medido por TG e Transmitância do pico de C-S-H.

4.3.5 Microsonda Eletrônica (EDS e WDS)

4.3.5.1 Imagens de MEV

O equipamento de microsonda eletrônica utilizado na pesquisa é equipado com um microscópio eletrônico de varredura, capaz de obter imagens geradas por elétrons retroespalhados. Foram obtidas imagens das 6 pastas, e com realização da técnica de EDS, os principais componentes foram identificados. As imagens tem ampliação de 100 vezes (esquerda) e 500 vezes (direita) e são apresentadas nas figuras 4-25 a 4-30.

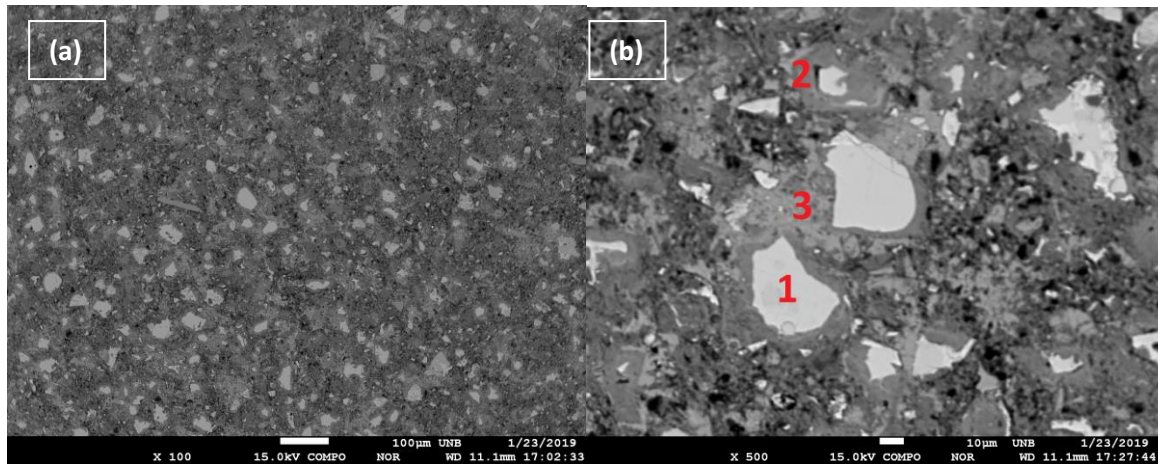


Figura 4-25: Imagens de MEV da pasta REF aos 28 dias, com ampliação em (a) 100x e (b) 500x. Compostos: 1 – CPI anidro, 2 – C-S-H, 3 – CH.

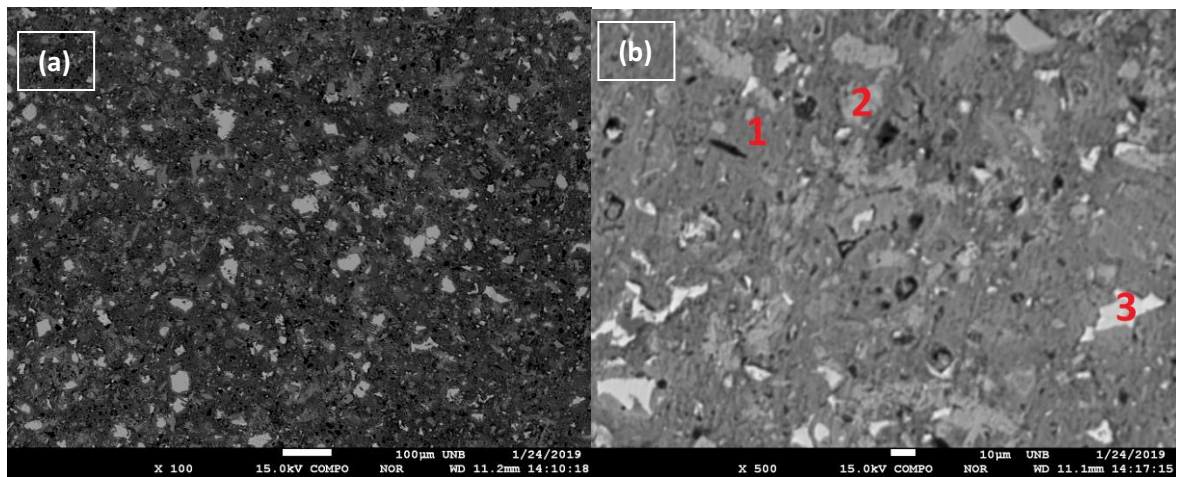


Figura 4-26: Imagens de MEV da pasta 1NS aos 28 dias, com ampliação em (a) 100x e (b) 500x. Compostos: 1 – C-S-H, 2 – CH, 3 – CPI anidro.

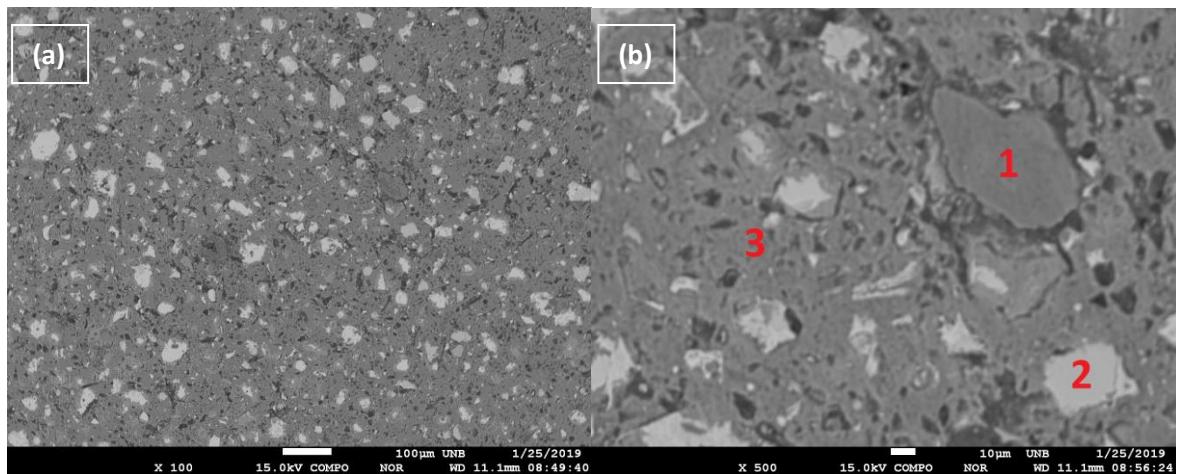


Figura 4-27: Imagens de MEV da pasta 2,5NS aos 28 dias, com ampliação em (a) 100x e (b) 500x. Compostos: 1 – C-S-H, 2 – CPI anidro, 3 – C-S-H.

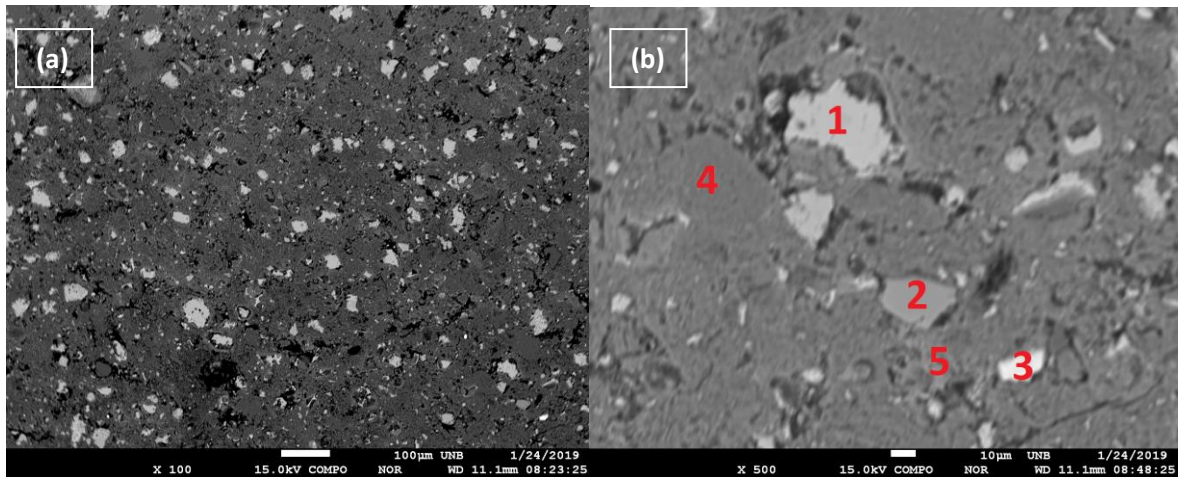


Figura 4-28: Imagens de MEV da pasta 15MK aos 28 dias, com ampliação em (a) 100x e (b) 500x. Compostos: 1 – CPI anidro, 2 – MK Anidro, 3 – Impureza de Ti e Fe, 4 – C-A-S-H, 5 – C-A-S-H.

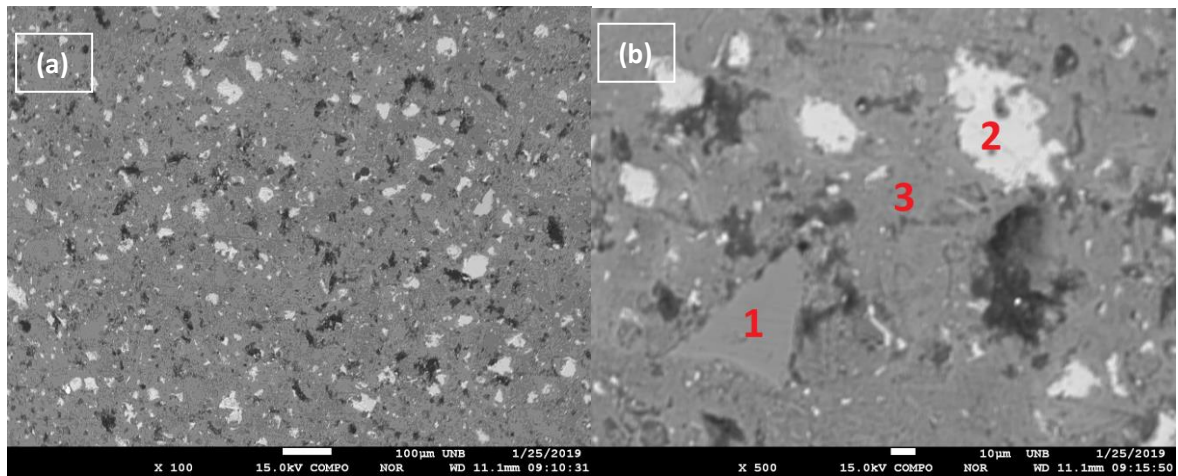


Figura 4-29: Imagens de MEV da pasta 14MK1NS aos 28 dias, com ampliação em (a) 100x e (b) 500x. Compostos: 1 – MK Anidro, 2 – CPI anidro, 3 – C-A-S-H.

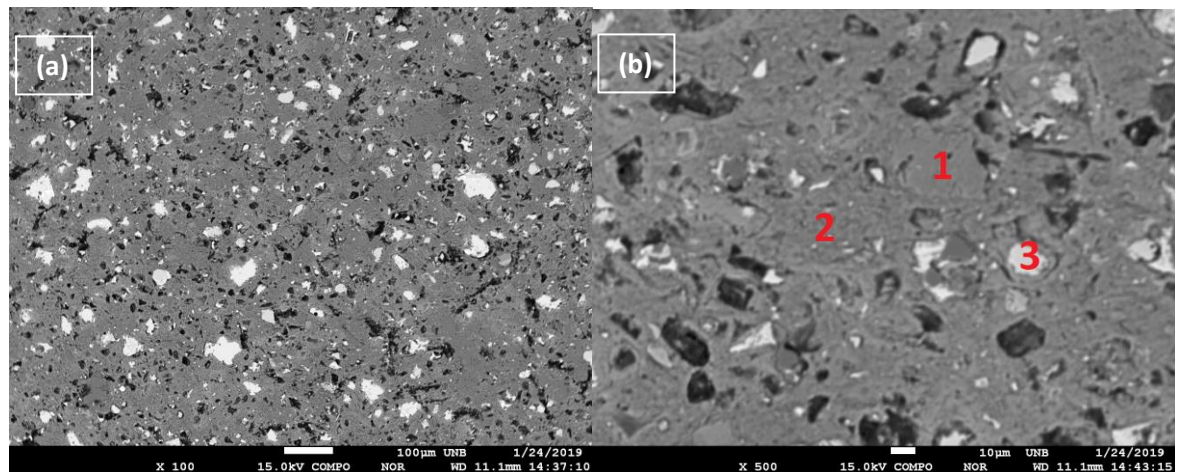


Figura 4-30: Imagens de MEV da pasta 12,5MK2,5NS aos 28 dias, com ampliação em (a) 100x e (b) 500x. Compostos: 1 – MK anidro, 2 – C-A-S-H, 3 – CPI Anidro.

Podem ser feitas as seguintes observações sobre as imagens de MEV. Primeiramente, só foi possível identificar um cristal de CH na pasta REF (composto 1 da figura 4-24 b). Nas outras, pela reação pozolânica e a diminuição do teor de CH, não se identificou, na ampliação 500x, um ponto com composição química do CH.

Em todas as pastas, foram observados diversos grãos de cimento anidro, com dimensão na faixa de 10-20µm. Esses grãos são menores dos que os observados na imagem de MEV do CPI em pó (figura 4-3), pelo progresso da hidratação até os 28 dias.

Em todas as pastas com MK, foram observados grãos de MK anidro, com diâmetros na faixa de 10-30µm, similar aos obtidos na imagem de MEV do metacaulim em pó (Figura 4-6). Além disso, como esperado, os pontos referentes ao C-S-H mostraram alumínio no espectro de EDS. Por fim, na pasta 15MK, foi detectada uma impureza contendo ferro e titânio. Pela composição química mostrada na tabela 4-2, o metacaulim utilizado possui 2,73% de FeO e 1,79% de TiO₂, então provavelmente essa impureza é proveniente do MK.

4.3.5.2 WDS – Análises pontuais quantitativas

A técnica de WDS foi utilizada para obter a composição química de 50 pontos que pela escala de cinza na imagem de MEV, se tratavam de C-(A)-S-H, conforme descrito no item 3.2.3.5. Esses dados foram tratados para remover compostos que, pela composição química, não eram C-(A)-S-H. Os limites utilizados para confirmação da identificação do composto são mostrados na tabela 4-14.

Tabela 4-14: Limites de relação Ca/Si e Al/Si para C-(A)-S-H.

| Composto | Relação Ca/Si | Relação Al/Si | Fonte |
|----------|----------------------------------|--------------------------|----------------|
| C-S-H | $0,7 \leq \text{Ca/Si} \leq 2,5$ | - | Tabela 2-5 |
| C-A-S-H | $0,8 \leq \text{Ca/Si} \leq 1,8$ | $\text{Al/Si} \leq 0,30$ | (ROSSEN, 2014) |

Depois de confirmados, os dados relativos ao C-(A)-S-H foram analisados estatisticamente. A tabela 4-15 mostra a estatística descritiva para os dados de relação Ca/Si, enquanto a tabela 4-16 mostra a da relação Al/Si. Foram criados histogramas de frequência das relações para cada pasta, apresentados no Apêndice B.

Tabela 4-15: Estatística descritiva da relação Ca/Si do C-(A)-S-H

| Relação Ca/Si do C-S-H | Pastas | | | | | |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------|
| | REF | 1NS | 2,5NS | 15MK | 14Mk1NS | 12,5MK2,5NS |
| Média | 2,0077 | 1,6366 | 1,6948 | 1,2402 | 1,2029 | 1,2449 |
| Erro padrão | 0,0516 | 0,0198 | 0,0429 | 0,0443 | 0,0473 | 0,0582 |
| Mediana | 2,0101 | 1,6280 | 1,6053 | 1,2834 | 1,2114 | 1,2741 |
| Desvio padrão | 0,2582 | 0,1329 | 0,2643 | 0,1470 | 0,1640 | 0,2326 |
| Variância da amostra | 0,0667 | 0,0177 | 0,0698 | 0,0216 | 0,0269 | 0,0541 |
| Intervalo | 0,9104 | 0,7450 | 1,0424 | 0,4238 | 0,5889 | 0,9106 |
| Mínimo | 1,5448 | 1,4340 | 1,3253 | 1,0111 | 0,8669 | 0,8761 |
| Máximo | 2,4553 | 2,1790 | 2,3676 | 1,4349 | 1,4557 | 1,7867 |
| Soma | 50,1923 | 73,6454 | 64,4023 | 13,6426 | 14,4346 | 19,9178 |
| Contagem | 25 | 45 | 38 | 11 | 12 | 16 |
| Nível de confiança(95,0%) | 0,1066 | 0,0399 | 0,0869 | 0,0988 | 0,1042 | 0,1240 |

Tabela 4-16: Estatística descritiva da relação Al/Si do C-(A)-S-H

| Relação Al/Si do C-S-H | Pastas | | | | | |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------|
| | REF | 1NS | 2,5NS | 15MK | 14Mk1NS | 12,5MK2,5NS |
| Média | 0,1217 | 0,1147 | 0,1445 | 0,2427 | 0,2543 | 0,2488 |
| Erro padrão | 0,0087 | 0,0053 | 0,0104 | 0,0106 | 0,0111 | 0,0070 |
| Mediana | 0,1055 | 0,1107 | 0,1136 | 0,2430 | 0,2601 | 0,2530 |
| Desvio padrão | 0,0435 | 0,0355 | 0,0640 | 0,0352 | 0,0383 | 0,0281 |
| Variância da amostra | 0,0019 | 0,0013 | 0,0041 | 0,0012 | 0,0015 | 0,0008 |
| Intervalo | 0,1788 | 0,1501 | 0,2190 | 0,1237 | 0,1093 | 0,0965 |
| Mínimo | 0,0596 | 0,0622 | 0,0725 | 0,1742 | 0,1877 | 0,1925 |
| Máximo | 0,2385 | 0,2123 | 0,2915 | 0,2978 | 0,2971 | 0,2889 |
| Soma | 3,0418 | 5,1624 | 5,4897 | 2,6698 | 3,0513 | 3,9801 |
| Contagem | 25,0000 | 45,0000 | 38,0000 | 11,0000 | 12,0000 | 16,0000 |
| Nível de confiança(95,0%) | 0,0179 | 0,0107 | 0,0210 | 0,0237 | 0,0243 | 0,0150 |

Conforme mostrado na estatística descritiva, a contagem de dados em todas as pastas foi inferior a 50, visto que nem todos os compostos identificados pela escala de cinza eram C-(A)-S-H. Na pasta REF, a maioria dos valores eliminados possuía relação Ca/Si acima de 2,5, indicando que no ponto da medida existia CH misturado ao C-S-H. Nas pastas com metacaulim, o motivo da eliminação dos valores foi a relação Al/Si. Vários valores possuíam relação Al/Si acima de 0,30, chegando até 0,70. Esses valores não são compatíveis com o C-A-S-H, indicando a presença de alguma fase rica em alumínio misturada ao composto. Esse mesmo comportamento ocorreu no estudo de Rossen, (2014).

Em relação aos valores encontrados depois do tratamento de dados, tem-se um decréscimo da relação Ca/Si na presença de SCM's, o que é esperado, pela reação pozolânica. Além disso,

vale destacar que o C-A-S-H, referente às pastas com MK, teve relação Ca/Si menor que o C-S-H, referente às pastas sem MK. Quanto à relação Al/Si, houve um aumento em relação à REF para o traço 2,5NS, o que é compatível com a literatura, visto que a redução da relação Ca/Si favorece a entrada de alumínio no C-S-H. Já no caso das pastas com MK, todas tiveram relação Al/Si próximas de 0,25.

Foi realizada a análise de variância ANOVA para verificar a significância da composição das pastas nas relações Ca/Si e Al/Si. Os resultados são mostrados na tabela 4-17. Como o p-valor encontrado em ambos os casos foi inferior a 0,5, constata-se que a composição das pastas foi significativa nas relações.

Tabela 4-17: ANOVA para as relações Ca/Si e Al/Si do C-(A)-S-H.

| Relação | Parâmetro | SQ | MQ | F | p-valor | Significância |
|---------|---------------------|---------|----------|--------|---------|---------------|
| Ca/Si | Composição da pasta | 9,8838 | 1,9768 | 44,351 | 0,0000 | Sim |
| Al/Si | Composição da pasta | 0,44609 | 0,089199 | 42,928 | 0,0000 | Sim |

Onde:

SQ = Soma dos quadrados;

MQ = Média dos quadrados;

F= Parâmetro de Fisher para o teste de significância;

p-valor = probabilidade de significância

Também foi realizado o teste de Duncan, para classificar os dados das relações Ca/Si e Al/Si em grupos homogêneos. Os resultados dos testes são apresentados nas tabelas 4-18 e 4-19. Para a relação Ca/Si, os grupos homogêneos foram determinados pela presença de SCM's. A pasta REF, sem SCM's, ficou no grupo com maior relação Ca/Si. O grupo intermediário foi composto pelas pastas que tinham apenas NS em sua composição. Por fim, o grupo de menor valor de relação Ca/Si contém todas as pastas com MK. No caso da relação Al/Si, o fator que separou os grupos foi a presença de Metacaulim.

Tabela 4-18: Grupos homogêneos de Relação Ca/Si do C-(A)-S-H pelo teste de Duncan.

| Pasta | Relação Ca/Si média | Desvio Padrão | Grupo 1 | Grupo 2 | Grupo 3 |
|-------------|---------------------|---------------|---------|---------|---------|
| REF | 2,01 | 0,2582 | x | | |
| 1NS | 1,64 | 0,1329 | | x | |
| 2,5NS | 1,69 | 0,2643 | | x | |
| 15MK | 1,24 | 0,1470 | | | x |
| 14MK1NS | 1,20 | 0,1640 | | | x |
| 12,5MK2,5NS | 1,24 | 0,2326 | | | x |

Tabela 4-19: Grupos homogêneos de Relação Al/Si do C-(A)-S-H pelo teste de Duncan.

| Pasta | Relação Al/Si média | Desvio Padrão | Grupo 1 | Grupo 2 |
|-------------|---------------------|---------------|---------|---------|
| REF | 0,12 | 0,043 | x | |
| 1NS | 0,11 | 0,036 | x | |
| 2,5NS | 0,14 | 0,064 | x | |
| 15MK | 0,24 | 0,035 | | x |
| 14MK1NS | 0,25 | 0,038 | | x |
| 12,5MK2,5NS | 0,25 | 0,028 | | x |

4.3.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{29}Si)

Os espectros obtidos pela técnica RMN ^{29}Si e suas deconvoluções são mostrados na figura 4-31. Em vermelho está representado o espectro obtido no ensaio, em verde as curvas deconvoluídas e em azul a curva gerada pela soma das deconvoluções. Os picos Q0, Q1, Q2(0Al), Q2(1Al), Q3(1Al) e Q3 foram identificados na figura 4-30.

A área de cada deconvolução foi utilizada para o cálculo do tamanho médio de cadeia (MCL), por meio da equação 2-7, e do índice f , pela equação 2-8, ambas propostas por Richardson (2014). Os detalhes dos picos deconvoluídos, como descolamento químico e área, o tipo de tetraedro representado por cada pico e os valores calculados de MCL e f são apresentados na tabela 4-20.

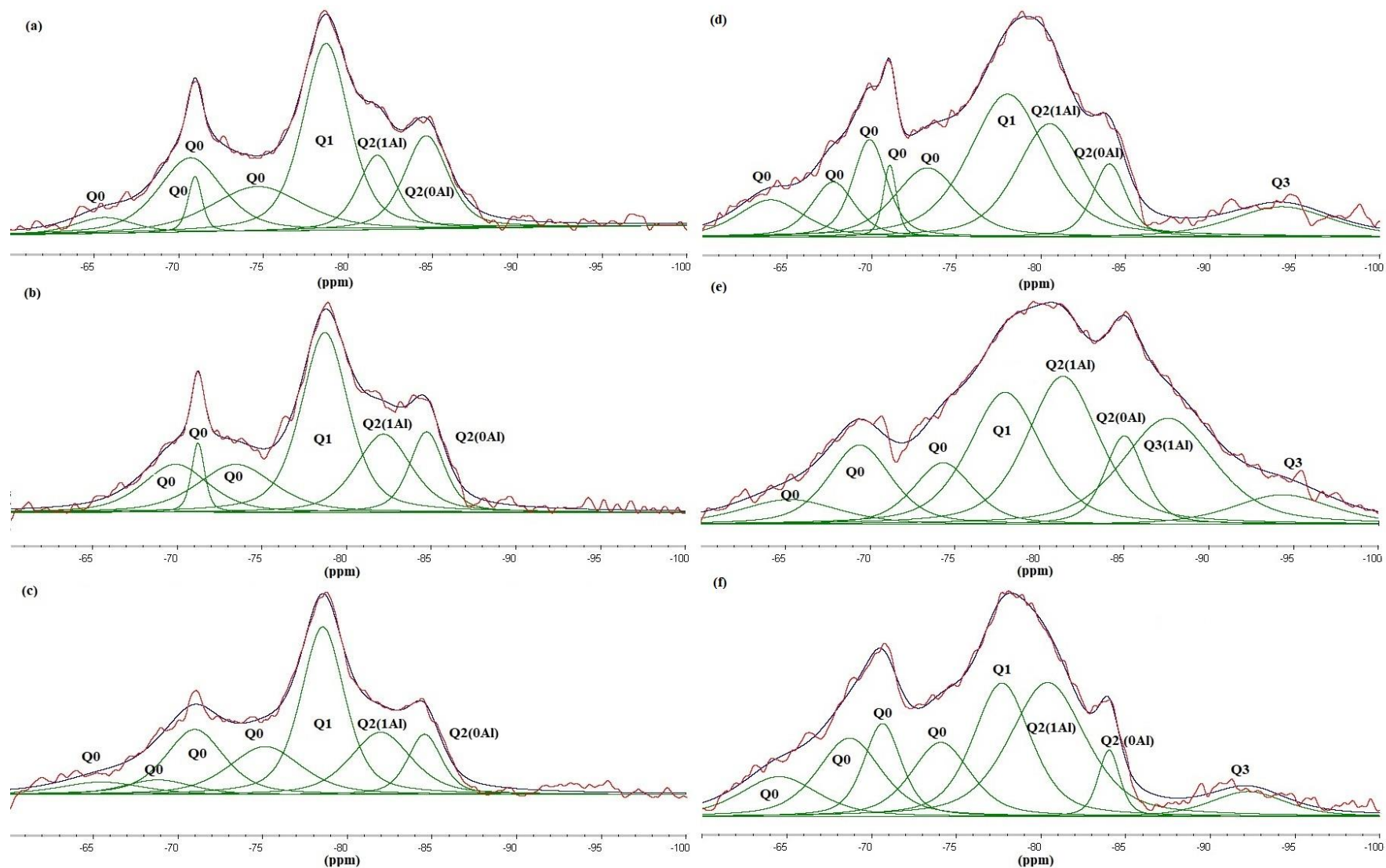


Figura 4-31: Resultados de RMN ^{29}Si das pastas (a)REF; (b)1NS; (c)2,5NS; (d)15Mk; (e)14MK1NS; (f)12,5MK2,5NS.

Tabela 4-20: MCL e *f* do C-(A)-S-H nas pastas de cimento aos 28 dias.

| PASTA | δ (ppm) | Cadeia | Área (adimensional) | Área (%) | MCL | <i>f</i> |
|-------------|-------------------|---------|------------------------|-------------|------|----------|
| REF | -65,586 | Q0 | 1135956,00 | 3,65% | 3,92 | 0,07 |
| | -70,691 | Q0 | 5651095,50 | 18,16% | | |
| | -70,960 | Q0 | 933228,13 | 3,00% | | |
| | -74,643 | Q0 | 4907047,50 | 15,77% | | |
| | -78,702 | Q1 | 10286910,00 | 33,07% | | |
| | -81,731 | Q2(1Al) | 3372949,75 | 10,84% | | |
| | -84,619 | Q2(0Al) | 4823858,50 | 15,51% | | |
| 1NS | -69,902 | Q0 | 3801857,50 | 13,55% | 4,16 | 0,11 |
| | -71,226 | Q0 | 1091437,00 | 3,89% | | |
| | -73,456 | Q0 | 4408766,50 | 15,72% | | |
| | -78,722 | Q1 | 10260817,00 | 36,58% | | |
| | -82,187 | Q2(1Al) | 5176001,50 | 18,45% | | |
| | -84,736 | Q2(0Al) | 3310636,75 | 11,80% | | |
| 2,5NS | -65,476 | Q0 | 1655840,38 | 4,70% | 4,11 | 0,11 |
| | -68,804 | Q0 | 1592706,75 | 4,52% | | |
| | -70,989 | Q0 | 5945144,00 | 16,89% | | |
| | -75,145 | Q0 | 5416133,50 | 15,38% | | |
| | -78,554 | Q1 | 11459510,00 | 32,55% | | |
| | -81,970 | Q2(1Al) | 5937457,00 | 16,86% | | |
| | -84,572 | Q2(0Al) | 3200170,00 | 9,09% | | |
| 15MK | -64,025 | Q0 | 2555069,50 | 6,49% | 4,51 | 0,14 |
| | -67,723 | Q0 | 2481852,50 | 6,30% | | |
| | -69,879 | Q0 | 3463090,50 | 8,79% | | |
| | -71,069 | Q0 | 1001969,56 | 2,54% | | |
| | -73,291 | Q0 | 4769309,50 | 12,11% | | |
| | -78,031 | Q1 | 11484078,00 | 29,16% | | |
| | -80,522 | Q2(1Al) | 7915142,00 | 20,10% | | |
| | -84,046 | Q2(0Al) | 2546913,25 | 6,47% | | |
| | -94,214 | Q3 | 3168793,25 | 8,05% | | |
| 14MK1NS | -65,228 | Q0 | 3029094,75 | 5,10% | 8,34 | 0,15 |
| | -69,383 | Q0 | 6147521,00 | 10,34% | | |
| | -74,311 | Q0 | 4532278,00 | 7,62% | | |
| | -77,979 | Q1 | 11783131,00 | 19,82% | | |
| | -81,386 | Q2(1Al) | 14072197,00 | 23,67% | | |
| | -85,015 | Q2(0Al) | 4255841,00 | 7,16% | | |
| | -87,600 | Q3(1Al) | 12004929,00 | 20,19% | | |
| | -94,360 | Q3 | 3624238,00 | 6,10% | | |
| 12,5MK2,5NS | -64,530 | Q0 | 3237514,00 | 8,29% | 6,34 | 0,22 |
| | -68,688 | Q0 | 5243286,00 | 13,43% | | |
| | -70,637 | Q0 | 3679598,75 | 9,43% | | |
| | -74,080 | Q0 | 4616586,00 | 11,83% | | |
| | -77,694 | Q1 | 8082221,00 | 20,71% | | |
| | -80,390 | Q2(1Al) | 10669731,00 | 27,33% | | |
| | -84,020 | Q2(0Al) | 1520881,88 | 3,90% | | |
| | -92,231 | Q3 | 1984085,75 | 5,08% | | |

Na deconvolução dos espectros das pastas com Metacaulim, foram identificados picos Q3, entre -92 e -94ppm. No entanto, ao avaliar espectros de outros estudos, e levando em consideração que o Metacaulim anidro tem seu espectro sobrepondo essa região (MARTINS, 2018), foi decidido desconsiderar sua contribuição no cálculo de MCL e f , pois tais picos provavelmente se referem à metacaulim anidro. Nos espectros mostrados nas figuras 4-30(d) e 4-30(f), esses picos estão “descolados” da região principal do espectro, o que não aconteceu em outros estudos (LOVE et al., 2007; PUERTAS et al., 2011; RICHARDSON, 2008).

Em relação aos resultados de MCL, houve um aumento do tamanho médio de cadeia em pastas com SCM's. Esse aumento foi mais significativo nas pastas 14MK1NS e 12,5MK2,5NS, com MCL de 8,34 e 6,34, respectivamente. Esse comportamento foi consistente com os encontrados por Andrade et al. (2019) e Jamsheer et al. (2018), que estudaram espectros de misturas ternárias de metacaulim e nanossílica.

Os resultados para o parâmetro f , que mede a fração de espaços na cadeia preenchidos por tetraedros de alumínio, mostraram que o uso de SCM's e consequente redução da relação Ca/Si favoreceram a entrada de alumínio na cadeia. Novamente, os maiores valores de f foram encontrados nas pastas ternárias, chegando a 0,22 na pasta 12,5MK2,5NS. Isso significa que mais de 1/5 dos tetraedros na posição Q2_b (tetraedro de ligação – figura 2-12) são tetraedros de alumínio.

A estrutura da molécula do C-(A)-S-H depende de sua composição química, portanto, as relações atômicas obtidas no ensaio da Microsonda eletrônica são relevantes para entender os resultados do RMN ²⁹Si. A tabela 4-21 apresenta as relações Ca/Si e Al/Si medidas pelo WDS e o MCL e relação Al/Si obtidas pelo RMN. A relação Al/Si pelo RMN foi calculada pela equação 2-9.

Tabela 4-21: Relações Ca/Si e Al/Si medidas por WDS, MCL e relação Al/Si calculados com resultados de RMN ²⁹Si.

| Traço | Ca/Si (medido) | MCL | Al/Si (medido) | Al/Si (calculado) |
|-------------|----------------|------|----------------|-------------------|
| REF | 2,01 | 3,92 | 0,12 | 0,10 |
| 1NS | 1,64 | 4,16 | 0,11 | 0,16 |
| 2,5NS | 1,69 | 4,11 | 0,14 | 0,16 |
| 15MK | 1,24 | 4,51 | 0,24 | 0,21 |
| 14MK1NS | 1,20 | 8,34 | 0,25 | 0,20 |
| 12,5MK2,5NS | 1,24 | 6,34 | 0,25 | 0,34 |

Ao avaliar as relações Al/Si, observam-se valores na mesma ordem de grandeza e com comportamento similar entre as pastas. Apenas no traço 12,5MK2,5NS, o cálculo dessa relação foi superestimado, pela grande quantidade de Q2(1Al) presente em sua cadeia. Para facilitar a visualização dos resultados, a figura 4-32 (a) traz a os valores plotados em um gráfico.

Conforme descrito no item 2.2, quanto menor é a relação Ca/Si do C-(A)-S-H, maior é seu MCL (LOTHENBACH; NONAT, 2015; PÉREZ et al., 2014). A comparação entre os dados obtidos em diversos estudos mostra que a relação entre essas medidas se aproxima de uma hipérbole, estimada por Richardson (2014) em uma curva teórica. A dispersão dos dados obtidos no presente trabalho e essa curva são mostradas na figura 4-32(b).

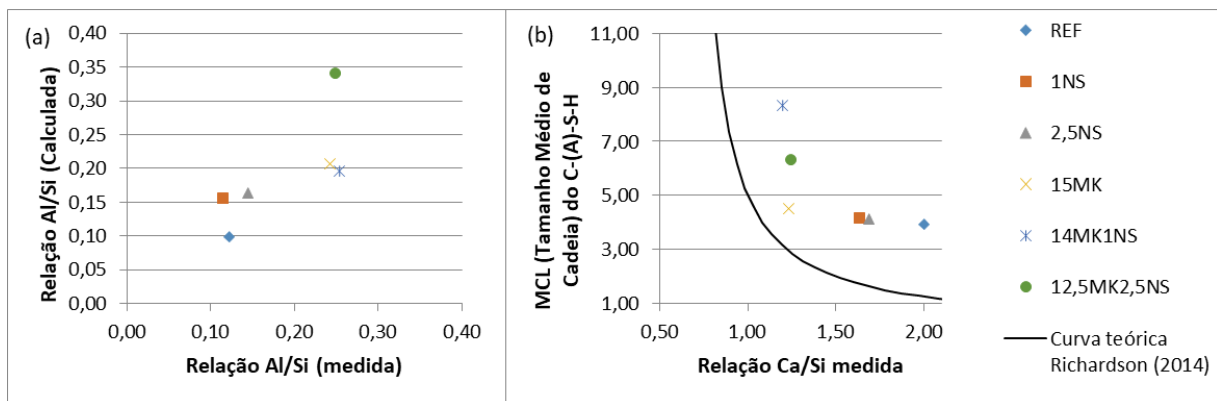


Figura 4-32: Plot de dados de (a) relação Al/Si calculada e medida e (b) MCL e relação Ca/Si medida por WDS.

Nas misturas ternárias, esperava-se uma relação Ca/Si medida menor para o valor de MCL calculado, considerando a curva teórica. Esse resultado, no entanto, pode ter sido influenciado pela dificuldade na obtenção de dados precisos sobre a composição química do C-A-S-H com o WDS, discutida no item 4.3.5.2. Nas pastas sem metacaulim também era esperada uma relação Ca/Si menor, pelo MCL calculado.

Os resultados de índice f e MCL encontrados pelo ensaio de RMN ^{29}Si reforçam a hipótese de que existe um efeito sinérgico entre metacaulim e nanossílica. Para avaliar o índice f , parte-se do pressuposto que nas pastas com metacaulim a oferta disponível de alumínio é similar. Isso ocorre porque o alumínio provém, em sua maior parte, do metacaulim, presente nessas pastas em teores próximos. Desse modo, para a mesma oferta de Al na solução, a presença de NS em mistura ternária facilitou a entrada do Al na cadeia do C-(A)-S-H. Isso pode ser explicado pela reação pozolânica da NS, que diminui a relação Ca/Si do C-(A)-S-H e, conforme observado por Kapeluszna et al. (2017), essa diminuição favorece a entrada de alumínio no

composto. Além disso, o desempenho da pasta 12,5MK2,5NS nesse quesito foi superior à outra pasta ternária, similar ao observado nos ensaios de resistência à compressão, TG e espectroscopia no infravermelho. Isso corrobora a hipótese de que a relação NS/MK na composição das pastas tem papel fundamental no efeito sinérgico, conforme discutido no Item 4.3.1.

Os resultados de MCL também indicam a existência de efeito sinérgico nas pastas ternárias, porém, verificou-se que a pasta 14MK1NS teve um desempenho melhor do que a pasta 12,5MK2,5NS, o que difere dos demais resultados. Nesse caso, o aumento do MCL foi causado pela presença de um grupo Q3(1Al) no espectro, algo que não foi observado em nenhuma outra pasta.

4.4 Análise final dos resultados

Neste item, é apresentada uma síntese da análise de resultados, destacando as observações que levaram às conclusões da pesquisa.

No quesito de trabalhabilidade, pela área superficial elevada dos SCM's em relação ao cimento, foi necessário utilizar mais aditivo superplastificante para manter a mesma consistência. Por se tratar de um material em escala nanométrica, com área superficial muito maior do que as de metacaulim e cimento Portland, a presença de NS, em especial para o teor de 2,5%, foi o fator que mais aumentou a demanda por aditivo superplastificante. No caso das misturas ternárias, o resultado indica que a demanda foi dada por um complemento das demandas das misturas binárias.

Os resultados de resistência à compressão mostraram que, nas idades iniciais, as maiores resistências foram encontradas para as pastas binárias com nanossílica. No início da hidratação, os efeitos de aceleração da hidratação por nucleação e a reação pozolânica acelerada gerados pela nanossílica, confirmados pelo deslocamento das curvas de fluxo de calor e teores de CH, elevaram a resistência das pastas nas idades de 1 e 3 dias. No mesmo período, as pastas com MK, tanto binárias quanto ternárias, tiveram um desempenho inferior às pastas com NS, visto que a influência do metacaulim na resistência começa a acontecer com mais relevância a partir dos 7 dias. Desse modo, as pastas com MK tiveram desempenho inferior pelo teor de clínquer reduzido (85%).

A partir de 7 dias, o efeito do metacaulim nas pastas foi mais relevante, isso foi confirmado pelo teor de CH nas pastas. Somado a isso, aos 28 dias, as pastas ternárias tiveram aumentos

de resistência superiores ao que a contribuição separada das misturas binárias. Nesse período, a pasta 12,5MK2,5NS teve os maiores valores de resistência aos 7 e 28 dias. Destaca-se também que as pastas com NS tiveram uma estabilização da resistência após os 7 dias, indicando que a reação pozolânica já tinha se encerrado nessa idade. Na pasta 2,5NS, esse efeito foi confirmado pelo teor de CH.

O ensaio de calorimetria semi-adiabática pelo método da Garrafa de Langavant mostrou uma aceleração da reação de hidratação em pastas com SCM's. Houve um deslocamento do tempo em que ocorreu o pico de formação de C-S-H. A diferença do tempo medido entre a pasta REF e as pastas 2,5NS, 15MK e 12,5MK2,5NS foi de 1 hora, 1 hora e 3 horas, respectivamente. Isso significa que, enquanto a inclusão de 2,5% de NS antecipou o pico da REF em 1 hora, a mesma inclusão acelerou o pico da 15MK em 2 horas. Este é mais um indício de que, dependendo dos teores de NS e MK, se observa um efeito sinérgico de aceleração da hidratação nas primeiras horas. Ao analisar os resultados de resistência da pasta 12,5MK2,5NS a 1 dia, observa-se que o aumento que esta proporcionou em relação à pasta 15MK (mesmo teor de clínquer), foi superior ao aumento proporcionado pela pasta 2,5NS em relação à REF (teor de clínquer diferindo em 2,5%). A análise desse resultado corrobora o efeito sinérgico observado na calorimetria nas primeiras horas.

Pelo ensaio de espectroscopia no infravermelho, feito com método semiquantitativo, observou-se que o teor de C-S-H cresceu com o aumento do teor de NS, nas pastas sem MK. Nas pastas binárias, houve uma queda na relação Ca/Si, medida com WDS, de 2,01 na REF para 1,64 na 1NS e 1,69 na pasta REF. Isso favoreceu a entrada a entrada de alumínio na cadeia do C-S-H, avaliada pela relação Al/Si, medida no ensaio de WDS, e pelo parâmetro f (fração de espaços de tetraedros na cadeia do C-S-H ocupados por alumínio), calculado com dados de RMN ^{29}Si . Além disso, essas pastas tiveram um cadeias mais longas, medidas pelo MCL, também calculado com dados de RMN ^{29}Si . Enquanto a referência teve MCL de 3,92, as pastas 1NS e 2,5NS tiveram MCL de 4,16 e 4,11, respectivamente.

Pelo ensaio de espectroscopia no infravermelho, observou-se que o teor de C-A-S-H cresceu com o aumento do teor de NS, nas pastas com MK. Nessas pastas, a relação Ca/Si, medida com WDS, se manteve no mesmo patamar (valores entre 1,20 e 1,24). No entanto, para o mesmo patamar de relação Ca/Si, o parâmetro f aumentou nas misturas ternárias. Esse aumento foi de apenas 7% para a pasta 14MK1NS, mas na pasta 12,5MK2,5NS foi de 46%. Além disso, essas pastas tiveram cadeias mais longas, evidenciadas pelo MCL. Na pasta

15MK, o MCL foi de 4,51, aumentando para 8,34 na pasta 14MK1NS e 6,34 na pasta 12,5MK2,5NS.

5 CONCLUSÕES

Essa pesquisa foi desenvolvida para avaliar a microestrutura e as características do C-(A)-S-H de pastas de cimento com metacaulim e nanossílica, formando misturas binárias e ternárias. Em outros estudos, foi observado um possível efeito sinérgico entre esses dois SCM's em formulações cimentícias. Portanto este trabalho visou confirmar esse efeito e avaliar sua relevância. Para tanto, o programa experimental contou com a confecção de seis pastas de cimento, com composições binárias e ternárias de metacaulim e nanossílica. Essas pastas foram avaliadas pelo teor de superplastificante necessário para manter a mesma consistência, resistência à compressão, cinética de hidratação e microestrutura das pastas. A partir dos resultados da pesquisa, as seguintes conclusões foram feitas:

- O teor de aditivo superplastificante necessário para manter a mesma consistência nas pastas aumentou com o uso de SCM's. Esse aumento foi mais expressivo nas pastas com 2,5 % de NS.
- Em idades iniciais (1 e 3 dias), a resistência à compressão foi mais influenciada pela presença de NS.
- Em idades mais avançadas (7 e 28 dias), o efeito sinérgico de MK e NS elevou a resistência à compressão das misturas ternárias.
- A reação de hidratação foi acelerada pela presença de SCM's. As maiores acelerações ocorreram nas misturas ternárias.
- Nas misturas binárias com NS, o C-S-H foi formado em maiores teores, possuiu cadeias mais longas e teve maior inclusão de alumínio na cadeia, quando comparadas à pasta REF, aos 28 dias.
- Nas misturas ternárias, o C-A-S-H foi formado em maiores teores, possuiu cadeias mais longas e teve maior inclusão de alumínio na cadeia, quando comparadas à pasta MK, aos 28 dias.
- Os resultados indicam que existe um efeito sinérgico entre MK e NS. No entanto, observações feitas nos resultados de resistência à compressão, teor de C-(A)-S-H pela espectroscopia no infravermelho e parâmetro f pelo RMN ^{29}Si (todos aos 28 dias) mostram que a relevância desse efeito depende da relação entre os teores de NS e MK nas pastas.

Em suma, conclui-se que misturas ternárias de metacaulim e nanossílica apresentam um efeito sinérgico entre os SCM's, responsável por um aumento da resistência à compressão e aumento do consumo de CH pela reação pozolânica nas idades mais avançadas, aceleração da reação de hidratação, aumento do teor de C-A-S-H formado e modificação da estrutura do C-A-S-H, resultando em um composto com maior teor de alumínio e maior tamanho médio de cadeia, quando comparados a pastas binárias e à referência.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Com base nos resultados e conclusões, para continuar o desenvolvimento dessa pesquisa, sugere-se:

- Avaliar mais combinações de teores entre NS e MK, variando a relação NS/MK, permitindo constatar se a relevância dos efeitos sinérgicos dependentes dessa relação;
- Realizar os ensaios de RMN ^{29}Si e WDS aos 1, 3 e 7 dias, visando entender melhor o mecanismo de entrada do alumínio no C-A-S-H nessas misturas ternárias;
- Fazer os ensaios nas pastas aos 91 dias, para avaliar a influência do efeito sinérgico dos SCM's em idades avançadas;
- Fazer estudos de durabilidade em concretos utilizando essas misturas ternárias. O consumo de CH é muito elevado nessas misturas, então se faz necessário um estudo de durabilidade dos concretos para avaliar a viabilidade técnica do emprego do material em obra.

REFERÊNCIAS

ABD.EL.ALEEM, S.; HEIKAL, M.; MORSI, W. M. Hydration characteristic, thermal expansion and microstructure of cement containing nano-silica. **Construction and Building Materials**, v. 59, p. 151–160, 2014.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NM 18: Cimento Portland – Análise química - Determinação de perda ao fogo**. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento - Especificação**. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10908: Aditivos para argamassa e concreto - Ensaio de caracterização**. Rio de Janeiro, 2008.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12006: Cimento - Determinação do calor de hidratação pelo método de garrafa de Langavant - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1990.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13956-1: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 1: Requisitos**. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15894-1: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Requisitos**. Rio de Janeiro, 2010.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2017.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16606: Cimento Portland — Determinação da pasta de consistência normal**. Rio de Janeiro, 2017.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16607: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro, 2017.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16697: Cimento Portland — Requisitos**. Rio de Janeiro, 2018.

AGOSTINHO, L. B. **Estudo reológico de pastas de cimento contendo polímero superabsorvente e nano partículas de sílica**. 2017. 128 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

ANDRADE, D. S. **Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas**. 2017. 296 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Universidade de Brasília. Brasília, Brasília, 2017. 101

ANDRADE, D. S.; RÊGO, J. H. S.; MORAIS, P. C.; LOPES, A. N. M.; ROJAS, M. F. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 18-26. 2018.

ANDRADE, D. S.; RÊGO, J. H. S.; MORAIS, P. C.; LOPES, A. N. M.; ROJAS, M. F. Investigation of C-S-H in ternary cement pastes containing nanosilica and highly-reactive supplementary cementitious materials (SCMs): Microstructure and strength. **Construction and Building Materials**, v. 198, p. 445-455. 2019.

ANDREW, R. M. Global CO₂ emissions from cement production, 1928-2017. **Earth System Science Data**, v. 10, n. 4, p. 2213–2239, 2018.

ANTONI, M. et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012.

BARBHUIYA, S.; CHOW, P. L.; MEMON, S. Microstructure, hydration and nanomechanical properties of concrete containing metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 696–702, 2015.

BENZERZOUR, M.; AMAR, M.; ABRIAK, N. E. New experimental approach of the reuse of dredged sediments in a cement matrix by physical and heat treatment. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 432–444, 2017.

BERGNA, H. E. e ROBERTS, W. O. **Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**. Ed. CRC Press, 2006.

BERRA, M. et al. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 666–675, 2012.

BOROSNYÓI, A. Long term durability performance and mechanical properties of high performance concretes with combined use of supplementary cementing materials. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 307–324, 2016.

BRACE, E.; GARCIA-TAENGUA, E. Superplasticizer-Nanosilica Compatibility: Assessment and Optimization. **ACI Materials Journal**, v. 116, n. 2, 2019.

BUCHER, R. et al. Service life of metakaolin-based concrete exposed to carbonation: Comparison with blended cement containing fly ash, blast furnace slag and limestone filler. **Cement and Concrete Research**, v. 99, n. November 2016, p. 18–29, 2017.

CAI, R. et al. The early hydration of metakaolin blended cements by non-contact impedance measurement. **Cement and Concrete Composites**, v. 92, n. May 2017, p. 70–81, 2018.

CHITHRA, S.; SENTHIL KUMAR, S. R. R.; CHINNARAJU, K. The effect of Colloidal Nano-silica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper slag as partial fine aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 794–804, 2016.

DADSETAN, S.; BAI, J. Mechanical and microstructural properties of self-compacting concrete blended with metakaolin, ground granulated blast-furnace slag and fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 658–667, 2017.

DIAMOND, S. C/S mole ratio of C-S-H gel in a mature C3S paste as determined by edxa. **Cement and Concrete Research**, v. 6, n. 3, p. 413–416, 1976.

EDDHAHAK, A. et al. Effect of phase change materials on the hydration reaction and kinetic of PCM-mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 117, n. 2, p. 537–545, 2014.

FLORES, Y. C. et al. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 524–530, 2017.

FRÍAS, M.; CABRERA, J. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 4, p. 561–569, 2000.

GAITERO, J. J.; CAMPILLO, I.; GUERRERO, A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 8–9, p. 1112–1118, 2008.

GIRÃO, A. V. et al. Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in 70% white Portland cement-30% fly ash blends hydrated at 55 °c. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 9, p. 1350–1359, 2010.

GÜNEYISI, E. et al. Strength, permeability and shrinkage cracking of silica fume and metakaolin concretes. **Construction and Building Materials**, v. 34, p. 120–130, 2012.

ISFAHANI, F. T. et al. Effects of Nanosilica on Compressive Strength and Durability Properties of Concrete with Different Water to Binder Ratios. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, 2016.

ISFAHANI, F. T. et al. Effects of nanosilica on early age stages of cement hydration. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.

JAMSHEER, A. F. et al. Analysis of engineered cement paste using silica nanoparticles and metakaolin using ^{29}Si NMR, water adsorption and synchrotron X-ray Diffraction. **Construction and Building Materials**, v. 180, p. 698–709, 2018.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71–80, 2015.

JUSTICE, J. M.; KURTIS, K. E. Influence of Metakaolin Surface Area on Properties of Cement-Based Materials. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 19, n. 9, p. 762–771, 2007.

KANTRO, D. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95-102, 1980.

KAPELUSZNA, E. et al. Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. **Construction and Building Materials**, v. 155, p. 643–653, 2017.

- KAWASHIMA, S. et al. Modification of cement-based materials with nanoparticles. **Cement and Concrete Composites**, v. 36, n. 1, p. 8–15, 2013.
- L'HÔPITAL, E. et al. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 75, p. 91–103, 2015.
- LARKIN, V. M. Introduction. **Assistive Technology**, v. 16, n. 2, p. 73–84, 2004.
- LI, L. G. et al. Synergistic effects of micro-silica and nano-silica on strength and microstructure of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 229–238, 2017.
- LIM, S.; LEE, H. S.; KAWASHIMA, S. Pore structure refinement of cement paste incorporating nanosilica: Study with dual beam scanning electron microscopy/focused ion beam (SEM/FIB). **Materials Characterization**, v. 145, n. April, p. 323–328, 2018.
- LOTTHENBACH, B.; NONAT, A. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 57–70, 2015.
- LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.
- LOVE, C. A.; RICHARDSON, I. G.; BROUGH, A. R. Composition and structure of C-S-H in white Portland cement-20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 109–117, 2007.
- MADANI, H.; BAGHERI, A.; PARHIZKAR, T. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1563–1570, 2012.
- MARTINS, G. L. O. **Influência do teor de sílica amorfa na atividade pozolânica de adições minerais altamente reativas**. 131f. . Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2018.
- MERMERDAŞ, K. et al. Strength development of concretes incorporated with metakaolin and different types of calcined kaolins. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 766–774, 2012.

MIRANDA, L. R. M. **Carbonatação em concretos autoadensáveis com substituições de cimento Portland por adições minerais**. 115f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, 2018.

MONTEAGUDO, S. M. et al. The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases. **Thermochimica Acta**, v. 592, p. 37–51, 2014.

OGAWA, K. et al. The mechanism of the hydration in the system C3S-pozzolana. **Cement and Concrete Research**, v. 10, n. 5, p. 683–696, 1980.

PAPATZANI, S.; PAINE, K.; CALABRIA-HOLLEY, J. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. **Construction and Building Materials**, v. 74, p. 219–234, 2015.

PÉREZ, G. et al. Structural characterization of C-S-H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 1, p. 142–152, 2014.

PINHEIRO, D. G. L. **Avaliação da atividade pozolânica em cinzas de casca de arroz (CCA) com diferentes teores de sílica amorfa**. 100f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

POON, C. S.; KOU, S. C.; LAM, L. Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. **Construction and Building Materials**, v. 20, n. 10, p. 858–865, dez. 2006.

PROVIS, J. L.; YONG, S. L.; DUXSON, P. Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers. **Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications**, p. 72–88, 2009.

PUERTAS, F. et al. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 12, p. 2043–2056, 2011.

RÊGO, J. H. DA S. et al. Effect of Partial Substitution of Highly Reactive Mineral Additions by Nanosilica in Cement Pastes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 1, p. 04018360, 2018.

RÊGO, J.H.S. **As Cinzas de Casca de Arroz (CCAs) Cristalina e Amorfa como Adição**

Mineral ao Cimento – Aspectos da microestrutura das pastas. 274f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Universidade de Brasília. Brasília, Brasília, 2004.

RIBEIRO, D. V.; LABRINCHA, J. A.; MORELLI, M. R. Effect of Calcined Red Mud Addition on the Hydration of Portland Cement. **Materials Science Forum**, v. 727–728, p. 1408–1411, 2012.

RICHARDSON, I. G. The nature of C-S-H in hardened cements. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1131–1147, 1999.

RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 137–158, 2008.

RICHARDSON, I. G. Model structures for C-(A)-S-H(I). **Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 70, n. 6, p. 903–923, 2014.

ROSSEN, J. E.; ESPEN, J.; ROSSEN, J. E. Stability of C-A-S-H in pastes of alite and cement blended with supplementary cementitious materials. **Laboratory of construction material**, v. 6294, 2014.

RUPASINGHE, M. et al. Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 17–30, 2017.

SANTOS, T. A. C. **Estudo da Adição de Polímero Superabsorvente e Nano Partículas de Sílica para Melhorar Propriedades de Concretos de Alto Desempenho.** 145f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

SARIDEMIR, M. et al. Microstructural Analyses of High Strength Concretes Containing Metakaolin at High Temperatures. **International Journal of Civil Engineering**, v. 15, n. 2, p. 273–285, 2017.

SHAH, S. P. et al. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part II. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 943–949, 2015.

SHANAHAN, N. et al. Effect of SCM combinations on paste rheology and its relationship to particle characteristics of the mixture. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 745–

753, 2016.

SHARMA, U. et al. Effect of particle size of nanosilica on microstructure of C-S-H and its impact on mechanical strength. **Cement and Concrete Composites**, v. 97, n. October 2018, p. 312–321, 2019.

SHEHAB EL-DIN, H. K. et al. Mechanical performance of high strength concrete made from high volume of Metakaolin and hybrid fibers. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 203–209, 2017.

SHIH, J.-Y.; CHANG, T.-P.; HSIAO, T.-C. Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. **Materials Science and Engineering: A**, v. 424, n. 1–2, p. 266–274, maio 2006.

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3–4, p. 392–400, 2009.

SINGH, L. P. et al. Beneficial role of nanosilica in cement based materials - A review. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1069–1077, 2013.

SKOCEK, J. et al. Predictive modelling of hydration and mechanical performance of low Ca composite cements: Possibilities and limitations from industrial perspective. **Cement and Concrete Research**, v. 100, n. May, p. 68–83, 2017.

STUCKE, M. S.; MAJUMDAR, A. J. The morphology and composition of an immature C3S paste. **Cement and Concrete Research**, v. 7, n. 6, p. 711–718, 1977.

TANAKA, M.; TAKEGUCHI, M.; FURUYA, K. X-ray analysis and mapping by wavelength dispersive X-ray spectroscopy in an electron microscope. **Ultramicroscopy**, v. 108, n. 11, p. 1427–1431, 2008.

TOBÓN, J. I. et al. Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 736–742, nov. 2012.

WANG, W. et al. Evaluation of properties and microstructure of cement paste blended with metakaolin subjected to high temperatures. **Materials**, v. 16, n. 6, 2019.

WILLIAMS, P. J. et al. Microanalysis of alkali-activated fly ash-CH pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 6, p. 963–972, 2002.

YANG, R. Y., YU, A. B., CHOI, S. K., COATES, M. S. e CHAN, H. K. Agglomeration of fine particles subjected to centripetal compaction. **Powder Technology**, v. 184, n. 1, p. 122-129, 2008.

ZAJAC, M. et al. Effect of hydration kinetics on properties of compositionally similar binders. **Cement and Concrete Research**, v. 101, n. May, p. 13–24, 2017.

APÊNDICE A – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS

Neste apêndice, são apresentados os resultados de resistência à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação. Na tabela 0-1 são mostradas as medidas para os 3 corpos de prova ensaiados em cada idade para cada traço.

Tabela 0-1: Resultados de resistência à compressão das pastas - 1, 3, 7 e 28 dias.

| Pasta | Idade | | | |
|--------------|-------|-------|-------|--------|
| | 1dia | 3dias | 7dias | 28dias |
| REF | 23,6 | 36,9 | 47,1 | 63,8 |
| | 22,9 | 36,8 | 46,2 | 58,2 |
| | 22,6 | 33,8 | 44,8 | 55,4 |
| 1NS | 29,4 | 59,2 | 57,1 | 58,6 |
| | 31,2 | 53,0 | 60,2 | 63,7 |
| | 30,6 | 50,3 | 57,1 | 57,7 |
| 2,5NS | 34,0 | 64,1 | 59,0 | 64,1 |
| | 32,5 | 54,4 | 65,5 | 69,4 |
| | 31,5 | 59,6 | 67,6 | 62,5 |
| 15MK | 16,2 | 36,9 | 47,1 | 58,0 |
| | 16,5 | 36,5 | 39,0 | 58,3 |
| | 15,7 | 36,9 | 42,5 | 67,0 |
| 14MK+1NS | 21,9 | 42,2 | 52,7 | 67,4 |
| | 22,5 | 37,4 | 51,7 | 68,3 |
| | 22,1 | 44,9 | 45,2 | 66,3 |
| 12,5MK+2,5NS | 26,1 | 43,4 | 65,5 | 74,5 |
| | 29,5 | 38,3 | 65,6 | 81,7 |
| | 27,5 | 43,4 | 72,7 | 81,4 |

APÊNDICE B – HISTOGRAMAS DE FREQUÊNCIA DAS RELAÇÕES CA/SI E AL/SI

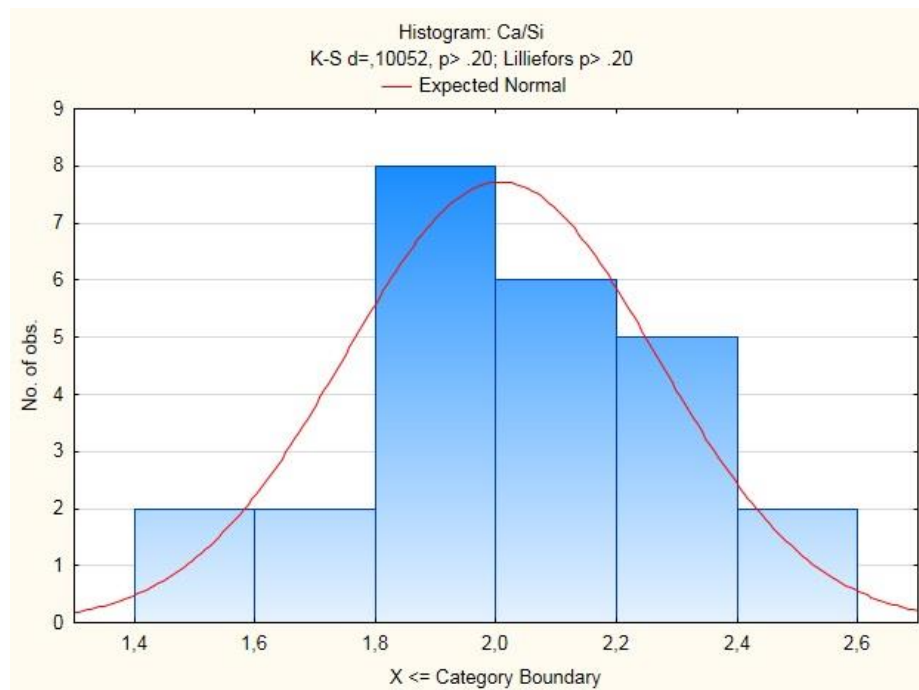


Figura 0-1: Histograma de frequência da relação Ca/Si do C-(A)-S-H na pasta REF aos 28 dias.

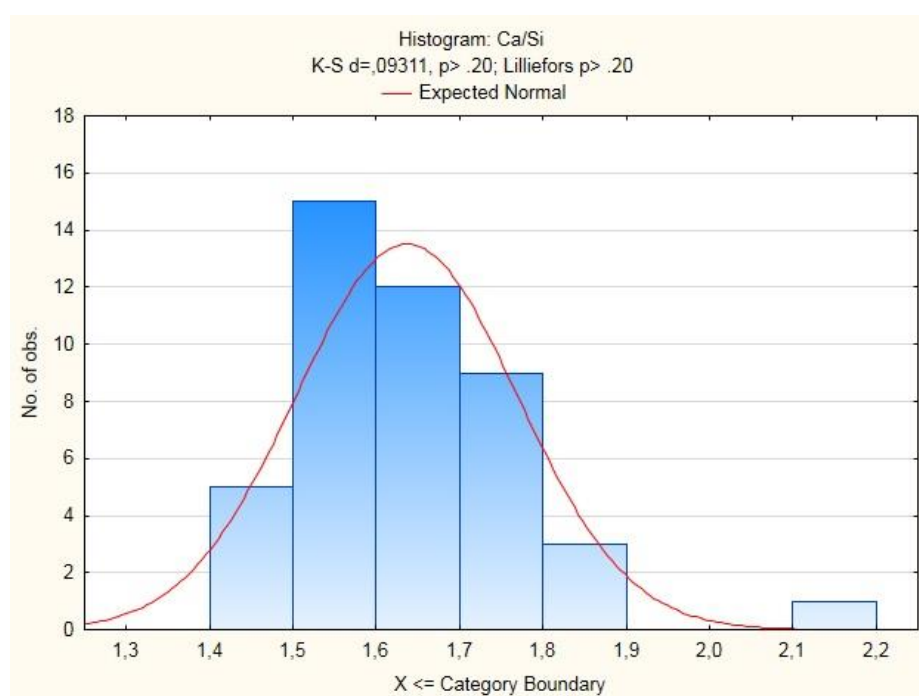


Figura 0-2: Histograma de frequência da relação Ca/Si do C-(A)-S-H na pasta 1NS aos 28 dias.

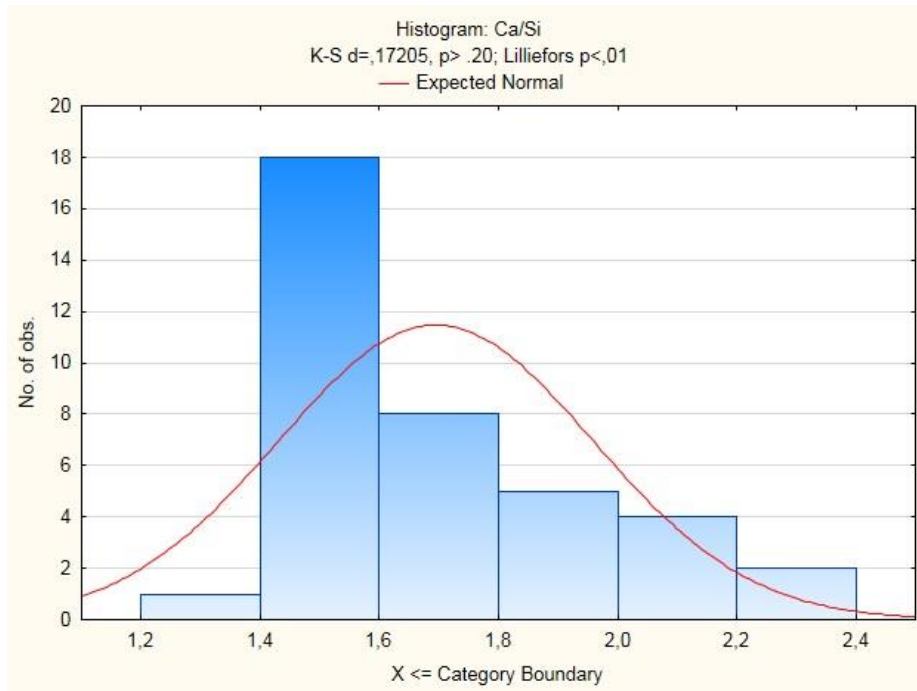


Figura 0-3: Histograma de frequência da relação Ca/Si do C-(A)-S-H na pasta 2,5NS aos 28 dias.

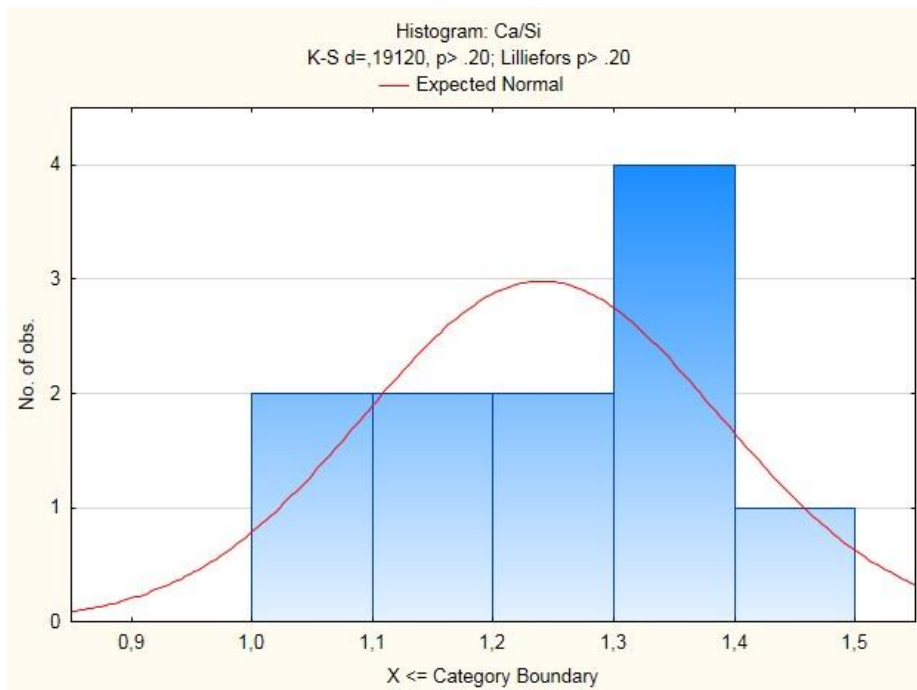


Figura 0-4: Histograma de frequência da relação Ca/Si do C-(A)-S-H na pasta 15Mk aos 28 dias.

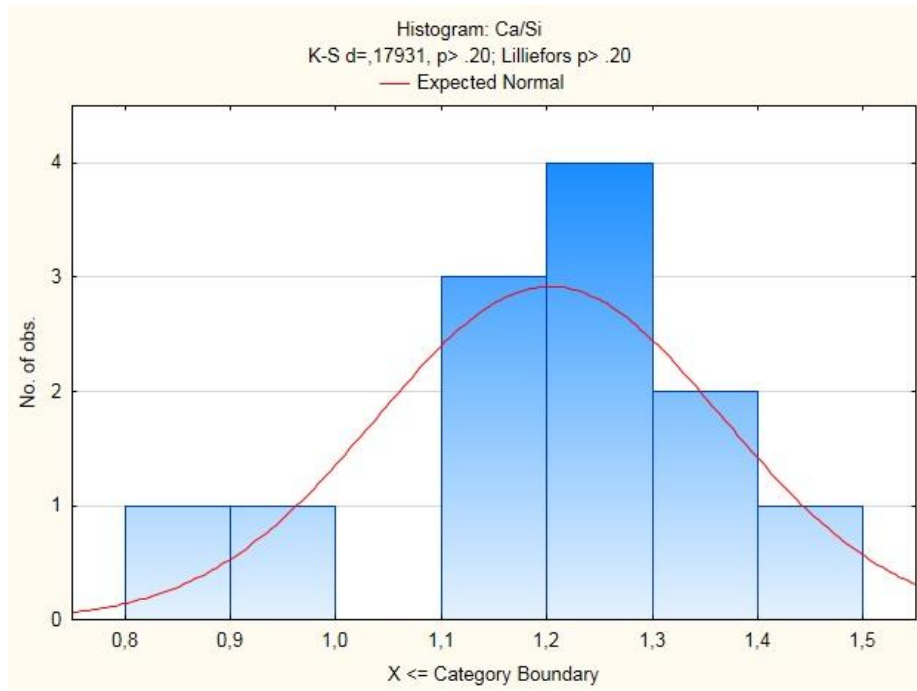


Figura 0-5: Histograma de frequência da relação Ca/Si do C-(A)-S-H na pasta 14MK1NS aos 28 dias.

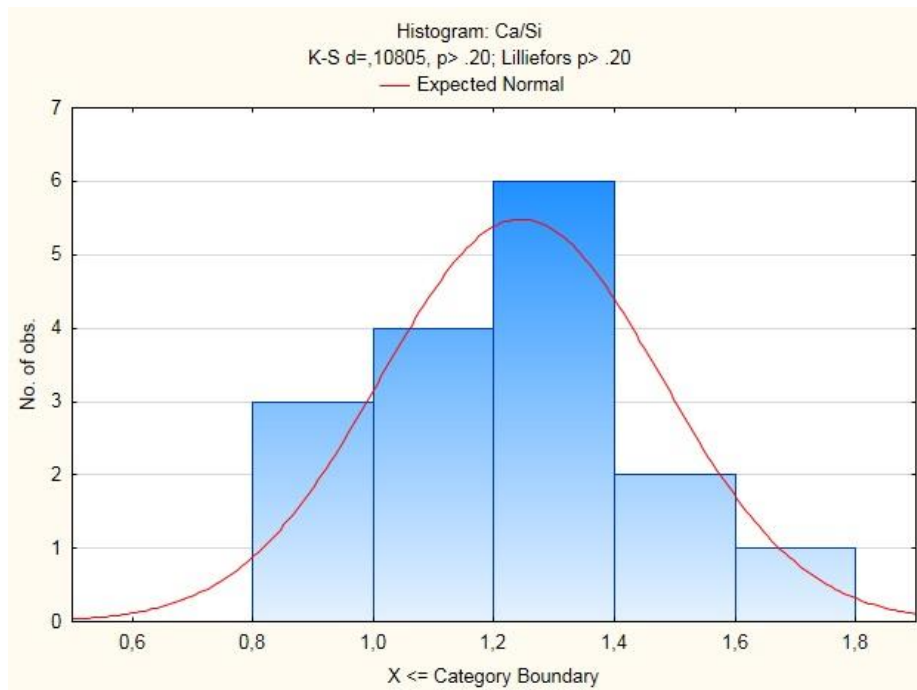


Figura 0-6: Histograma de frequência da relação Ca/Si do C-(A)-S-H na pasta 12,5MK2,5NS aos 28 dias.

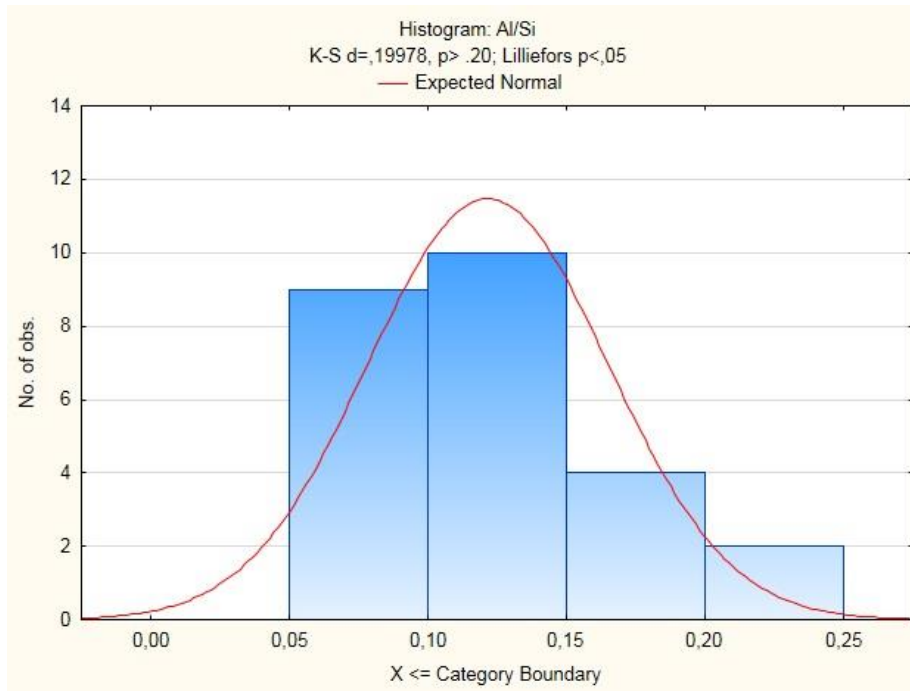


Figura 0-7: Histograma de frequência da relação Al/Si do C-(A)-S-H na pasta REF aos 28 dias.

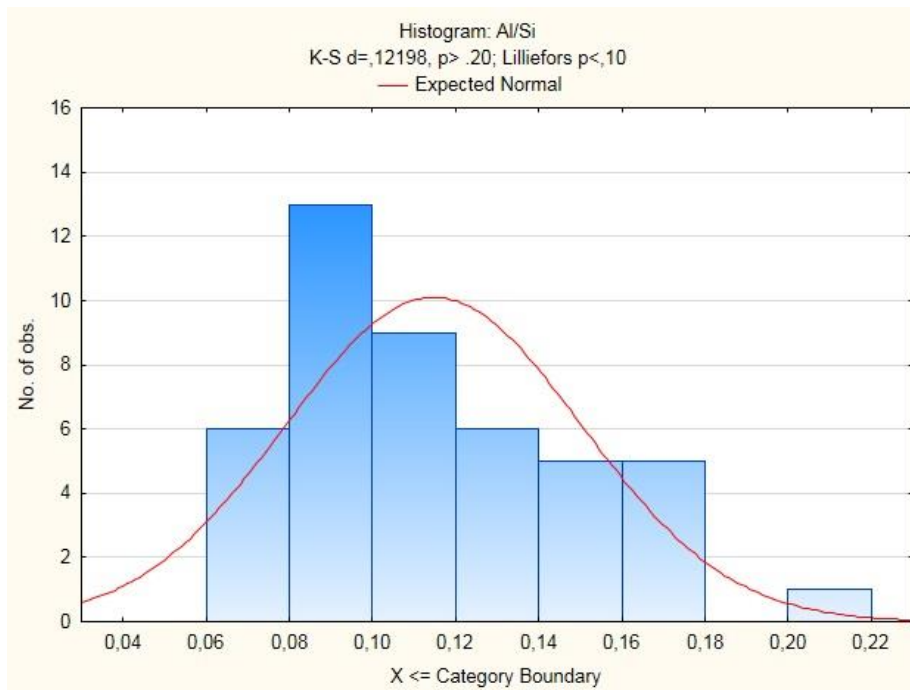


Figura 0-8: Histograma de frequência da relação Al/Si do C-(A)-S-H na pasta 1NS aos 28 dias.

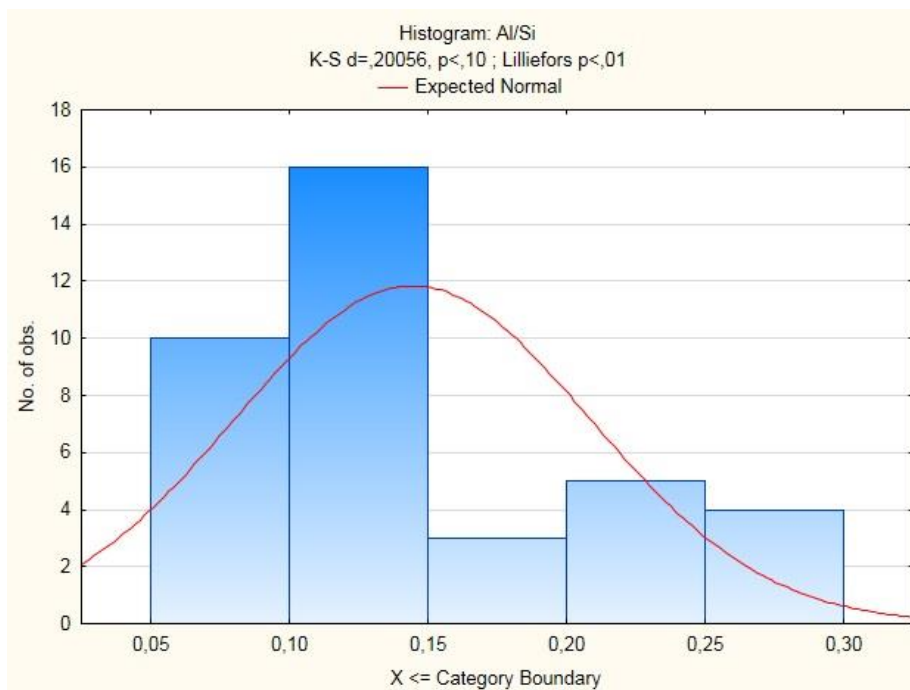


Figura 0-9: Histograma de frequência da relação Al/Si do C-(A)-S-H na pasta 2,5NS aos 28 dias.

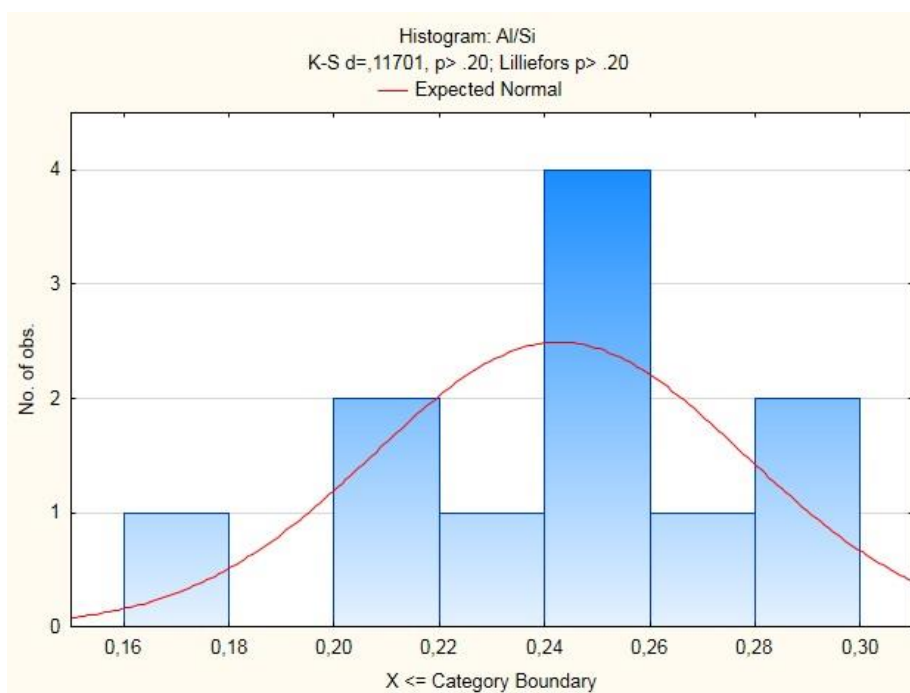


Figura 0-10: Histograma de frequência da relação Al/Si do C-(A)-S-H na pasta 15MK aos 28 dias.

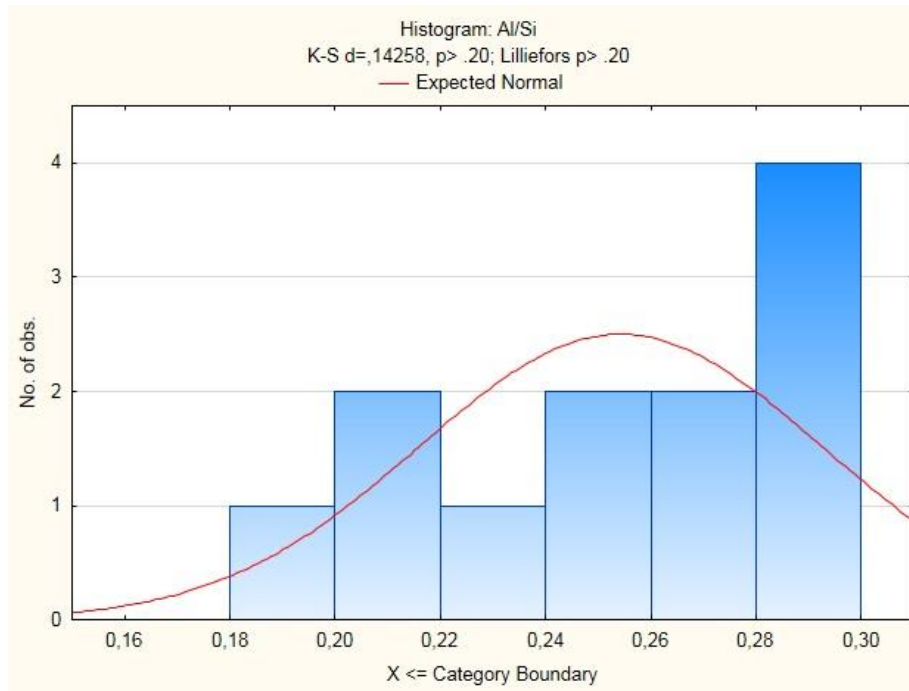


Figura 0-11: Histograma de frequência da relação Al/Si do C-(A)-S-H na pasta 14MK1NS aos 28 dias.

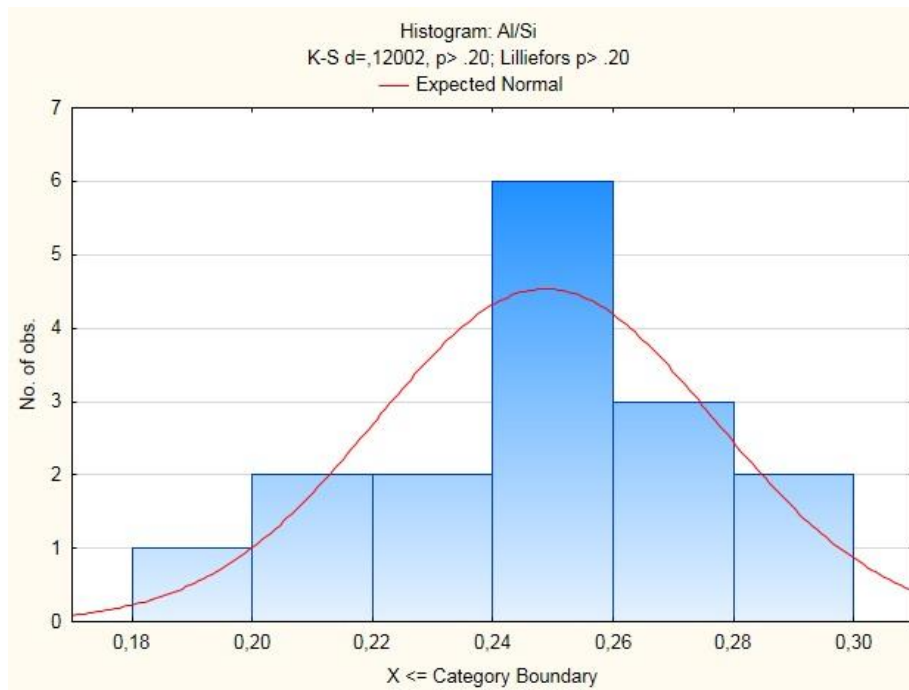


Figura 0-12: Histograma de frequência da relação Al/Si do C-(A)-S-H na pasta 12,5MK2,5NS aos 28 dias.